NOV 17 1926

1926 No. 5 bis 8

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN
FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, TH. CURTIUS
A. DARAPSKY, K. ELBS, O. FISCHER
F. FOERSTER, B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER
Prof. Dr. B. RASSOW, LEIPZIG

NEUE FOLGE, BAND 114

FÜNFTES, SECHSTES, SIEBENTES UND ACHTES HEFT

LEIPZIG
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH
SALOMONSTRASSE 18b

Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Der Abonnementspreis beträgt pro Band im In- und Auslande Rm. 15.— zuzügl. Porto bei direkter Zusendung für das Inland Rm. —.50, für das Ausland Rm. 1.—

Ausgegeben im Oktober 1926

Inhalt

Seite

Mitteilung aus dem Chemischen Staatsinstitut Hamburg, Universität.

H. Remy und H. J. Rothe: Eisenverbindungen mit den Koordinationszahlen fünf und sieben 137

Mitteilungen aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn.

W. Dilthey, Grete Fröde und H. Koenen: Beitrag zur Kenntnis der o-Violone (Über Pyryliumverbindungen. XVII; Arylierte Pyridine. VIII) 153

W. Dilthey, C. Berres, E. Hölterhoff und H. Wübken: Beitrag zur Kenntnis der Spiro-di-benzopyrane (Heteropolare Kohlenstoffverbindungen. IV) 179

Mitteilungen aus dem pharm.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Braunschweig.

J. Tröger und C. Pape: Über den Einfluß des o-ständigen Methoxyls in β-Arylsulfon-o-methoxychinaldinderivaten bei Additions- und Kondensationsreaktionen und über das Verhalten der Ausgangs- und Kondensationsprodukte gegen nascierenden Wasserstoff . . . 199

J. Tröger und J. Kestenbach: Darstellung β-arylsulfonierter Chinaldinderivate mit o-ständigem Methoxyl; reduzierende Spaltung dieser Verbindungen und Untersuchung des Einflusses des o-ständigen Methoxyls auf die Basizität dieser Chinaldinderivate und auf die Reaktionsfähigkeit der α-ständigen Methylgruppe 221

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

R. Stollé und H. Stamm: 183. Zur Kondensation von Cumarandionen mit Cumaranonen 242

Manuskripte sind zu senden an den

Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig, Salomonstr. 18b

Mitteilung aus dem Chemischen Staatsinstitut Hamburg, Universität

Eisenverbindungen mit den Koordinationszahlen fünf und sieben

Von

H. Remy und **H. J. Rothe**

(Eingegangen am 12. Juli 1926)

Die Kenntnis von den Ursachen der Betätigung von Nebenvalenzen bei der Bildung der Koordinationsverbindungen ist seit Werners grundlegenden Aufstellungen bisher wenig weiter fortgeschritten. Werner faßt die Koordinationszahl bekanntlich als eine Raumzahl auf. Die Koordinationszahlen 6 und 4 sind nach Werner dadurch bedingt, daß das Zentralatom das Bestreben hat, sich symmetrisch mit anderen Atomen oder Molekülen unter Bildung einer möglichst einfachen Raumfigur, eines Oktaeders oder eines Tetraeders, zu umgeben. Daß diesem Bestreben eine Bedeutung für die ganz offenbare Bevorzugung der Koordinationszahlen 6 und 4 zukommt, soll nicht bestritten werden. Dagegen jedoch, daß die Erstrebung dieser räumlichen Symmetrie bei allen Koordinationsverbindungen in erster Linie für die Bildung maßgebend sei, spricht schon die Tatsache, daß bei den Verbindungen mit der maximalen Koordinationszahl 4 durchaus nicht immer die räumlich symmetrischste, nämlich die tetraedrische Anordnung der angelagerten Gruppen vorliegt. Besonderes Interesse aber gewinnt unter diesem Gesichtspunkte die Frage nach der Existenz von Verbindungen mit den Koordinationszahlen fünf und sieben. Denn deren Existenz würde die Annahme von besonderen Kräften, die ihre Bildung trotz der dadurch herbeigeführten mangelhaften räumlichen Symmetrie verursacht haben, unumgänglich machen.

Man versucht zurzeit gewöhnlich die in Frage kommenden Verbindungen durch geeignete Formulierung auf solche mit mehr bevorzugten Koordinationszahlen, vor allem 6, zurück-

zuführen. Ein direkter Beweis für die Richtigkeit der einen oder der anderen Formulierung läßt sich deshalb schwer erbringen, weil es sich bei den Verbindungen mit diesen anormalen Koordinationszahlen meistens um Komplexe handelt, die, wie auf Grund des unsymmetrischen Baus ihrer Moleküle verständlich erscheint, in wäßriger Lösung in erheblichem Betrage in ihre Bestandteile zerfallen. Ihr Konstitutionsbeweis wird daher in der Regel auf indirektem Wege geführt werden müssen, z. B. auf Grund des Zusammenhangs mit anderen Verbindungen bekannter Konstitution. Unter diesem Gesichtspunkte wurde die vorliegende Untersuchung über Chlorosalze des dreiwertigen Eisens ausgeführt.

Von der Erfahrung ausgehend, daß bei den bisher bekannten Chloroverbindungen des Eisens die Koordinationszahl durch die Natur des mit dem komplexen Anion verbundenen Kations beeinflußt wird, wurde versucht, Stabilitätsbedingungen für die unsymmetrischen Komplexionen durch Einführung neuer Kationen zu schaffen und daher, nachdem sich ergeben hatte, daß außer von den Alkalimetallen und dem Magnesium von den meisten anorganischen Kationen keine Chloroferriate erhältlich sind, die Chloroferriate organischer Basen, insbesondere die von substituierten Aminen, untersucht.

Die Untersuchung führte zu der Auffindung von einer Anzahl Verbindungen vom Typus $M_2[FeX_5]$ und $M_4[FeX_7]$. Daneben traten fast durchweg auch Verbindungen des Typus $M[FeX_4]$ auf.

Alle von uns untersuchten substituierten Ammoniumbasen erwiesen sich zur Bildung des letztangeführten Verbindungstypus befähigt. Das Tetramethylammoniumchlorid bildete nur das demselben entsprechende Salz. Bei den anderen trat jedoch das Existenzgebiet der Tetrachloroferriate sehr zurück gegenüber dem der Penta- und Heptachlorosalze. Dies ist bemerkenswert, da der Komplex $[FeX_4]'$ vor den beiden anderen durch räumliche Symmetrie ausgezeichnet ist. Die Beständigkeit der Tetrachlorferriate war gleichwohl zum Teil so gering, daß sich ihre Reindarstellung schwieriger gestaltete als die der Penta- und Heptachloroferriate. Tabelle 1 gibt eine Übersicht über die ungefähren Existenzgebiete der einzelnen substituierten Ammoniumverbindungen.

Tabelle 1

Existenzgebiete der Chloroferriate substituierter Ammoniumbasen

	Molekulares Verhältnis der Komponenten in den Lösungen $FeCl_3 : AmCl$ =			
	1 : 1	1 : 2	1 : 3	1 : 6
Am = Monomethylammonium	$Am[FeCl_4]$	$Am_4[FeCl_7, {}^1/_2 H_2O]$		
Am = Dimethylammonium	$Am[FeCl_4]$		$Am_2[FeCl_5]$	$Am_4[FeCl_7]$
Am = Trimethylammonium	$Am[FeCl_4]$	$Am_2[FeCl_5]$		
Am = Tetramethylammonium	$Am[FeCl_4]$			
Am = Äthylammonium	$Am[FeCl_4]$	$Am_4[FeCl_7]$		
Am = Propylammonium	$Am[FeCl_4]$	$Am_4[FeCl_7]$		
Am = Butylammonium	$Am[FeCl_4]$	$Am_4[FeCl_7]$		AmCl

Zu der Auffassung, daß es sich bei denjenigen unter den von uns hergestellten Verbindungen, die 5 bzw. 7 Atome Chlor auf 1 Atom Eisen enthalten, um Verbindungen mit den Koordinationszahlen 5 und 7 handelt, entsprechend den von uns in Tabelle 1 gewählten einkernigen Formulierungen, gelangen wir auf Grund der Anschauung, daß für die von homologen Basen sich ableitenden Verbindungen gleichartige Konstitution erwartet werden muß.

Würde man, um die Koordinationszahl 7 zu vermeiden, die Salze der Zusammensetzung 4 AmCl, $FeCl_3$ als solche mit zweikernigen Komplexen auffassen, so würden bei Verbindung der Eisenatome durch zwei Chloratome bereits die wasserfreien Salze die Koordinationszahl 8 erhalten. In diesem Falle ließe sich nicht verstehen, welche Rolle in der Monomethylammoniumverbindung das Wasser spielen soll. Dasselbe ist so fest gebunden, daß es nicht nur beim Stehen im Exsiccator über Schwefelsäure nicht abgespalten wird, sondern

daß es sogar beim Umkrystallisieren aus starkem Alkohol (bei Gegenwart von Salzsäure) im Molekül verbleibt. Bei Zugrundlegung der einkernigen Formulierung läßt sich die Rolle des Wassers dahin verstehen, daß es zur Stabilisierung des bei zu kleinem Kation (Methylammonium) unbeständigen Komplexes mit der Koordinationszahl 7 dient. Formuliert man in diesem Sinne das Monomethylammoniumsalz gemäß (I), so ist die Analogie zu den gemäß (II) formulierten wasserfreien Heptasalzen vollkommen gewahrt.

(I) $\begin{bmatrix} Cl & & Cl \\ Cl & Fe & Cl \\ Cl & & Cl \\ Cl & & \frac{1}{2}H_2O \end{bmatrix} [CH_3.NH_3]_4$ (II) $\begin{bmatrix} Cl & & Cl \\ Cl & Fe & Cl \\ Cl & & Cl \\ Cl & & \end{bmatrix} Am_4$

Das Dimethylammoniumchlorid bildet Verbindungen mit dem Eisenchlorid sowohl im Verhältnis 1 : 1 wie 2 : 1 wie 4 : 1. Die ersteren, die Tetrachloroferriate, bilden sich aus Lösungen, die 1 oder $^1/_2$ Moleküle Eisenchlorid auf 1 Molekül Ammoniumchlorid enthalten. Die anderen bilden sich aus Lösungen mit geringerem Eisengehalt. Es ist keinesfalls zu erwarten, daß bei Verringerung des Eisengehaltes der Lösungen mehrkernige Verbindungen mit Chlorbrücken krystallisieren, wenn aus den eisenreicheren sich einkernige Verbindungen abscheiden. Es wäre aber außerordentlich gezwungen, die Verbindung der Zusammensetzung $AmCl, FeCl_3$ nur deshalb als mehrkernig anzusprechen, damit auch die anderen mehrkernig formuliert werden können. Tetracidoverbindungen pflegt man durchweg einkernig zu formulieren. Bei zweikerniger Formulierung der Verbindung $AmCl, FeCl_3$ mit der Koordinationszahl 6 müßte man zudem vier Chlorbrücken zwischen den beiden Eisenatomen voraussetzen, was alle Wahrscheinlichkeit gegen sich hat.

(III) $\begin{bmatrix} Cl & & Cl & Am \\ Cl & Fe & Cl & Am \\ Am & Cl & Cl & Am \end{bmatrix} Cl$ (IV) $\begin{bmatrix} Cl & Fe & Cl & Am \\ Cl & & Cl & Am \end{bmatrix} Cl$

Auch nach dem Schema III und IV ist eine Formulierung ohne Preisgabe der Analogie der Homologen nicht möglich. Denn in den Komplex IV läßt sich nicht ein Molekül Wasser einfügen, wie es in der einfachen Ammoniumverbindung ent-

halten ist, ohne wieder auf die Koordinationszahl 5 zu kommen. Formuliert man das Ammonium-aquo-pentachloro-ferriat, wie üblich, als:

$$(V)\quad \begin{bmatrix} Cl & & Cl \\ Cl & Fe & Cl \\ Cl & & OH_2 \end{bmatrix} [NH_4]_2,$$

so würde bei den substituierten Chloroferriaten die Analogie zur Stammsubstanz durch Formulierung gemäß III und IV vollkommen verloren gehen, da bei diesen letzteren der Eisenkomplex als Kation, bei der Stammsubstanz (V) dagegen als Anion fungieren würde. Auch die Analogie mit den Ammoniumtetrachloroferriaten würde bei einer solchen Formulierung vollkommen verloren gehen, da man für jene eine Formulierung mit Salzmolekülen im Komplex wohl nicht in Betracht ziehen wird.

Die zu fordernde Analogie zwischen den Homologen spricht also in jeder Weise für die einkernige Formulierung mit den Koordinationszahlen 5 und 7.

Bei den von uns am Monomethyl-ammonium-heptachloro-hemiaquo-ferriat ausgeführten Leitfähigkeitsmessungen erwies sich bei der Verdünnung $v = 512$ das Salz als praktisch vollständig in seine Komponenten (bzw. zum Teil in deren Hydrolysenprodukte) zerfallen. Die spezifische Leitfähigkeit der Lösung war annähernd dieselbe, wie sie sich durch Summation der spezifischen Leitfähigkeiten entsprechend konzentrierter Lösungen der Komponenten: Methylammoniumchlorid und Eisenchlorid ergab (vgl. Tabelle 2).

In größeren Konzentrationen dagegen bleibt die spezifische Leitfähigkeit des Heptasalzes ganz wesentlich hinter der der Summe der Komponenten zurück und liegt in an dem Heptasalz 1-molarer Lösung vollkommen in dem Gebiete, in dem bei dieser Konzentration, wie man durch Extrapolation aus den in weniger konzentrierten Lösungen gemessenen Werten findet, die Leitfähigkeit des Kaliumferrocyanids liegen würde. Auch dies spricht dafür, daß ein wie das Kaliumferrocyanid in fünf Ionen zerfallendes Salz in der Lösung vorliegt.

Wenngleich die Leitfähigkeitsmessungen die einkernige Formulierung der von uns hergestellten Penta- und Heptasalze und damit unsere Auffassung vom Vorkommen der Koordi-

Tabelle 2

Leitfähigkeit des Methylammonium-heptachloro-hemiaquo-ferriats in verschiedenen Konzentrationen verglichen mit den Leitfähigkeiten gleich konzentrierter Lösungen der Komponenten und der Leitfähigkeit des Kaliumferrocyanids in äquimolekularer Lösung.

Temperatur: 25° C

$4v$	Methylammoniumchlorid[1]) gef. $\varkappa \cdot 10^3$	v	Eisenchlorid gef. $\varkappa \cdot 10^3$	Summe 4 AmCl + $FeCl_3$ $\varkappa \cdot 10^3$	Heptasalz gef. $\varkappa \cdot 10^3$	Kaliumferrocyanid[3]) $\varkappa \cdot 10^3$
1	233	1	94,9	327,9	183	ca. 210 (extrapoliert)
2	(144[2])	2	73,1	217,1	177	„ 130 (extrapoliert)
4	87,0	4	49,8	136,8	114	„ 74 (extrapoliert)
8	45,8	8	31,3	77,1	69,7	40,6
16	24,9	16	18,5	43,4	39,8	21,8
32	13,5	32	10,8	24,3	22,5	11,9
64	7,24	64	6,41	13,65	12,43	—
128	3,76	128	3,82	7,58	6,85	3,59
256	1,95	256	2,12	4,07	3,74	1,99
512	1,00	512	1,12	2,12	2,04	1,08

nationszahlen 5 und 7 beim Eisen-(3) stützen, so möchten wir doch diesem Argument ein geringeres Gewicht beilegen, als der für so eng verwandte Verbindungen, wie die verschiedenen homologen Ammoniumsalze es sind, zu fordernden gleichartigen Konstitution. Die letztere jedoch läßt uns die Annahme der Koordinationszahlen 5 und 7 beim Eisen als fast unabweislich erscheinen.

Versuchsteil

Da ein Teil der erhaltenen Versuchsresultate bereits an anderer Stelle[4]) veröffentlicht worden ist, sollen die schon

[1]) Die vier letzten Werte der Kolumne sind der Arbeit von Bruni und Sandonnini, Z. f. Elektrochem. **16**, 225 (1910), entnommen.

[2]) Interpoliert.

[3]) Die Werte für das Gebiet $v = 512$ bis $v = 8$ nach Messungen von H. C. Jones und P. Walden. Vgl. P. Walden, Das Leitvermögen der Lösungen, Leipzig 1924, III, 204. Die für die Verdünnungen $v = 4$ bis $v = 1$ eingesetzten Werte wurden aus der über die Verdünnung $v = 8$ hinaus verlängerten Molekularleitfähigkeitskurve erhalten.

[4]) Ber. **58**, 1565 (1925).

beschriebenen Verbindungen hier nur ganz kurz charakterisiert werden. Die bei den Analysen gefundenen Gewichtsmengen sind nur insoweit angegeben, als sie nicht bereits publiziert sind.

Die Darstellung der Doppelsalze erfolgte durch Zusammengießen heißer, konzentrierter Lösungen der Bestandteile. Nötigenfalls wurde nachträglich eingeengt, und zwar je nachdem, wie dies sich zweckmäßig erwies, entweder auf dem Wasserbad oder in der Kälte.[1])

I. Anorganische Metallchloride und Eisenchlorid

Von anorganischen Metallchloriden wurden auf ihre Fähigkeit zur Doppelsalzbildung mit Eisenchlorid geprüft die Cloride des K, Na, NH_4, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Pb, Mn, Cu^{II}, Hg^{II}, Sn^{II}, Fe^{II}, Co und Ni. Die Zusammensetzung des bereits von G. Neumann[2]) hergestellten Magnesiumsalzes konnte bestätigt werden. Die Pentachlorosalze des Kaliums und Ammoniums sind schon wiederholt beschrieben worden.[3]) Die Beobachtung F. W. Hinrichsens[4]), daß, im Gegensatz zu einer älteren Angabe J. Fritzsches[5]), viel Kaliumchlorid mit wenig Eisenchlorid Mischkrystalle zu bilden vermag, ergab sich als zutreffend.

Magnesiumpentachloroferriat

0,2215 g gaben 0,0651 g Fe_2O_3 und 0,0848 g $Mg_2P_2O_7$.
0,2082 g „ 0,0616 g Fe_2O_3 „ 0,5419 g AgCl.

$Mg[FeCl_5, H_2O]$:	Ber. Fe 20,27		Cl 64,36	Mg 8,83 %
	Gef. Fe 20,56	20,69	Cl 64,39	Mg 8,36 „

Kaliumpentachloroferriat

0,4613 g gaben 0,1151 g Fe_2O_3, 1,0073 g AgCl und 0,2487 g K_2SO_4.
0,5945 g „ 0,1466 g Fe_2O_3 und 0,3173 g K_2SO_4.

$K_2[FeCl_5, H_2O]$:	Ber. Fe 16,95		Cl 53,83	K 23,74 %
	Gef. Fe 17,45	17,25	Cl 54,02	K 24,19	23,95 %

[1]) Nähere Angaben findet man in der bereits zitierten Arbeit und besonders in der Dissertation von H. J. Rothe (Hamburg 1925).

[2]) Ber. **18**, 2890 (1885); Ann. Chem. **244**, 329 (1888).

[3]) Eine Übersicht über die in der Literatur verzeichneten Halogendoppelsalze des Eisens-(3) und auch des Eisens-(2) ist in der Dissertation von H. J. Rothe gebracht.

[4]) Z. f. physik. Chem. **50**, 85 (1905).

[5]) Dies. Journ. **18**, 483 (1839).

Ammoniumpentachloroferriat

Schmp. 234—235°. Zur Darstellung geht man am besten von einer Lösung aus, die auf 1 Teil Eisenchlorid 2 Teile Ammoniumchlorid enthält.

0,5875 g gaben 0,1616 g Fe_2O_3 und 1,4619 g AgCl.
0,5391 g verbrauchten 37,05 ccm n/10-H_2SO_4.[1])

$[NH_4]_2[FeCl_5, H_2O]$:	Ber. Fe 19,44	Cl 61,73	NH_4 12,56 %
	Gef. Fe 19,24	Cl 61,79	NH_4 12,38 „

Von den Chloriden des Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Pb und Mn hat schon G. Neumann[2]) die Doppelsalze vergeblich herzustellen versucht. Auch wir konnten trotz starker Variation der Zusammensetzung der Lösungen keine Doppelsalze bekommen. Desgleichen nicht beim Cu^{II}, Hg^{II}, Fe^{II} und Sn^{II}, bei letzterem schon aus dem Grunde nicht, weil es das Eisen-(3) reduziert. Natriumchlorid soll nach Deville[3]) ein Pentachloroferriat bilden, während G. Neumann dessen Existenz in Frage stellt. Wir konnten ein reines Pentachlorosalz vom Na auch nicht erhalten; jedoch krystallisieren Eisenchlorid und Natriumchlorid in einheitlichen Krystallen zusammen aus. Vielleicht handelte es sich dabei aber um Mischkrystalle. Ähnlich liegen die Verhältnisse beim Ni und Co.

II. Chloroferriate organisch substituierter Ammoniumbasen

Methylammonium-tetrachloroferriat

Erhalten aus Lösungen, die Eisenchlorid und Methylammoniumchlorid im Verhältnis 1:1 enthielten. Grünlichgelbes, in Wasser unter starker Wärmeentwicklung äußerst leicht lösliches Pulver, auch in Alkohol leicht löslich. Schmp. (unscharf) bei 211°.

	$[CH_3 \cdot NH_3]$ $[FeCl_4]$:			
Ber. Fe 24,31	Cl 61,74	$[CH_3NH_3]$ 13,96 %		
Gef. Fe 24,07 24,05	Cl 61,80 61,80	„ 13,88 13,78 13,90 %		

[1]) Es wird jeweils die bei der Neutralisation des abdestillierten Ammoniaks bzw. Amins verbrauchte Menge n/10-Schwefelsäure angegeben.
[2]) A. a. O.
[3]) Compt. rend. **43**, 971 (1856).

Methylammonium-heptachloro-hemiaquo-ferriat

Krystallisiert aus Lösungen, die Eisenchlorid und Methylammoniumchlorid im Verhältnis 1:2, 1:3 und 1:6 enthalten. In einem Fall wurden Krystalle der Verbindung auch beim Versuch der Umkrystallisation einer größeren Menge von Methylammonium-tetrachloroferriat aus 96prozent. Alkohol, d. h. also aus einer Lösung mit dem Komponentenverhältnis 1:1 erhalten. Prachtvoll orangerote Prismen. Schmp. 161°. Durch Wasser und durch Alkohol wird das Salz allmählich zersetzt. Aus mit etwas Salzsäure versetztem Alkohol ist es unverändert umkrystallisierbar.

$[CH_3 \cdot NH_3]_4\ [FeCl_7 + {}^1/_2H_2O]$:

	Ber.	Fe 12,65		Cl 56,24	$[CH_3NH_3]$	29,06 %	
Prod. I	Gef.	Fe 12,53	12,60	Cl 56,62	„	28,58	28,61 %
Prod. II	Gef.	Fe 12,60		Cl 55,93	„	28,86	29,34 29,03 %

Dimethylammonium-tetrachloroferriat

Krystallisiert aus Lösungen mit dem Komponentenverhältnis 1:1 (Prod. I) und 1:2 (Prod. II). Flache gelbbraune Krystallnadeln, die beim Abstreichen auf Ton ein zeisiggrünes, hygroskopisches Pulver bilden. Schmp. (sehr unscharf) in der Nähe von 90°.

Prod. II: 0,4365 g gaben 0,1426 g Fe_2O_3 und 1,0254 g AgCl.

$[(CH_3)_2NH_2]\ [FeCl_4]$:

	Ber.	Fe 22,91	Cl 58,19	$[(CH_3)_2NH_2]$	18,91 %	
Prod. I	Gef.	Fe 23,21	Cl 58,34	„	18,76	18,85 %
Prod. II	Gef.	Fe 22,85	Cl 58,11 %		—	

Dimethylammonium-pentachloroferriat

Aus Lösungen mit dem Komponentenverhältnis 1:3. Gelblichgrüne Krystallnadeln, äußerst hygroskopisch; auch in absolutem Alkohol gut löslich. Aus salzsäurehaltigem Wasser unzersetzt unkrystallisierbar. Schmp. 98°.

$[(CH_3)_2NH_2]_2\ [FeCl_5]$:

Ber.	Fe 17,17	Cl 54,50	$[(CH_3)_2NH_2]$	28,33 %
Gef.	Fe 16,90	Cl 54,25	„	28,13 28,22 %

Dimethylammonium-heptachloroferriat

Aus Lösungen mit dem Komponentenverhältnis 1:6. Große dunkelrote Krystallplatten. Schmp. etwa 48°.

Prod. I: 0,9137 g gaben 0,1445 g Fe_2O_3 und 1,8636 g AgCl.
0,4648 g verbrauchten 37,68 ccm n/10-H_2SO_4.
Prod. III: 0,9652 g gaben 0,1540 g Fe_2O_3 und 1,9740 g AgCl.
0,3529 g verbrauchten 28,72 ccm n/10-H_2SO_4.

$[(CH_3)_2NH_2]_4$ $[FeCl_7]$:	Ber. Fe 11,43	Cl 50,82	$[(CH_3)_2NH_2]$:	37,74%
Prod. I	Gef. Fe 11,06	Cl 50,46	„	37,36 „
Prod. II	Gef. Fe 11,33	Cl 50,60	„	37,42 „
Prod. III	Gef. Fe 11,16	Cl 50,59	„	37,51 „

Trimethylammonium-tetrachloroferriat

Aus Lösungen mit dem Komponentenverhältnis 1 : 1. Die Reindarstellung bereitet einige Schwierigkeiten. Hellgrünes Krystallpulver. Schmp. (unscharf) bei 154° (Erweichung erfolgt bereits bei 145°).

Prod. I: 0,3561 g gaben 0,1073 g Fe_2O_3 und 0,7879 g AgCl.
0,2988 g verbrauchten 11,55 ccm n/10-H_2SO_4.
Prod. II: 0,6952 g gaben 0,2140 g Fe_2O_3.

$[(CH_3)_3NH]$ $[FeCl_4]$:	Ber. Fe 21,66	Cl 55,02	$[(CH_3)_3NH]$:	23,32%
Prod. I	Gef. Fe 21,07	Cl 54,74	„	23,23 „
Prod. II	Gef. Fe 21,53	Cl —	„	— „

Produkt II war aus der Mutterlauge von Produkt I erhalten worden.

Trimethylammonium-pentachloroferriat

Aus Lösungen mit dem Komponentenverhältnis 1 : 2 (Produkt I), 1 : 3 (Prod. II) und 1 : 6 (Prod. III). Schön hellgrüne Blättchen oder Nadeln. Schmp. 143,5°.

Prod. I: 0,2084 g gaben 0,0463 g Fe_2O_3 und 0,4216 g AgCl.
0,5580 g „ 0,1286 g Fe_2O_3 und 1,1287 g AgCl.
0,5753 g verbrauchten 32,34 ccm n/10-H_2SO_4.

	$[(CH_3)_3NH]_2$ $[FeCl_5]$:						$[(CH_3)_3NH]$:	
Ber.	Fe 15,80			Cl 50,18			34,02 %	
Prod. I	Gef. Fe 16,09	15,54	16,12	Cl 50,20	50,05	50,04	33,79 „	
Prod. II	Gef. Fe 15,62			Cl 49,89			34,04 „	
Prod. III	Gef. Fe 15,64			Cl 49,85			33,95	34,11%

Tetramethylammonium-tetrachloroferriat

Erhalten aus Lösungen mit dem Komponentenverhältnis 1 : 1, 1 : 3 und 1 : 6. Apfelgrüne Kryställchen. Schmp. oberhalb 308°. In kaltem Wasser besser löslich als in warmem.

Prod. II: 0,5067 g gaben 0,1434 g Fe_2O_3 und 1,0700 g AgCl.
0,4960 g „ 1,0420 g AgCl.

$[(CH_3)_4N]\,[FeCl_4]$:

	Ber.	Fe 20,54		Cl 52,18		$[(CH_3)_4N]$	27,27 %
Prod. I	Gef.	Fe 50,57	20,44	Cl 52,06	51,88	„	26,97 27,28 %
Prod. II	Gef.	Fe 20,25		Cl 52,24	51,97 %		–

Äthylammonium-tetrachloroferriat

Aus einer Lösung mit dem Komponentenverhältnis 1 : 1. Schmutziggrüne Nadeln. An der Luft sehr unbeständig. Schmp. zwischen 85° und 88°.

Prod. II: 0,6358 g gaben 0,2054 g Fe_2O_3 und 1,0913 g AgCl.
0,3821 g verbrauchten 15,79 ccm n/10-H_2SO_4.

$[C_2H_5NH_3]\,[FeCl_4]$:	Ber.	Fe 22,91		Cl 58,19		$[C_2H_5NH_3]$:	18,91 %
	Prod. I	Gef. Fe 22,61		Cl 57,86		„	19,15 „
	Prod. II	Gef. Fe 22,60		Cl 58,03		„	19,04 „

Äthylammonium-heptachloroferriat

Aus Lösungen 1 : 3 (Prod. I) und 1 : 6 (Prod. II). Orangefarbene Nädelchen. Sehr hygroskopisch. Schmp. 117°.

$[C_2H_5 \cdot NH_3]_4\,[FeCl_7]$:

	Ber.	Fe 11,43		Cl 50,82		$[C_2H_5 \cdot NH_3]$	37,74 %
Prod. I	Gef.	Fe 11,74		Cl 50,80		„	37,61 „
Prod. II	Gef.	Fe 11,41	11,50	Cl 50,43	50,49	„	37,33 „

Propylammonium-tetrachloroferriat

Aus Lösungen mit dem Komponentenverhältnis 1 : 1. Blaßgrüne, in der Farbe dem Ferrosulfat ähnliche Krystalle. Äußerst hygroskopisch. Reindarstellung wird hierdurch sehr erschwert.

$[C_3H_7 \cdot NH_3]\,[FeCl_4]$:	Ber. Fe 21,66	Cl 55,02	$[C_3H_7NH_3]$:	23,32 %
	Gef. Fe 21,83	Cl 54,70	„	23,12 „

Propylammonium-heptachloroferriat

Aus Lösungen 1 : 6 (Prod. I), 1 : 3 (Prod. II) und 1 : 2 (Produkt III). Orangefarbene Kryställchen. Schmp. etwa 120°.

Prod. III: 0,1645 g gaben 0,0243 g Fe_2O_3 und 0,3034 g AgCl.
0,3443 g verbrauchten 25,22 ccm n/10-H_2SO_4.

$[C_3H_7 \cdot NH_3]_4\,[FeCl_7]$:

	Ber.	Fe 10,26		Cl 45,59		$[C_3H_7 \cdot NH_3]$	44,16 %
Prod. I	Gef.	Fe 10,05	10,02	Cl 45,34	45,33	„	44,28 „
Prod. II	Gef.	Fe 10,39		Cl 45,67		„	44,19 „
Prod. III	Gef.	Fe 10,33		Cl 45,63		„	44,03 „

Butylammonium-tetrachloroferriat

Aus einer Lösung mit dem Komponentenverhältnis 1 : 1. Kleine gelbbraune Nadeln. Schmp. 60,5°.

$[C_4H_9 \cdot NH_3]\ [FeCl_4]$:

	Ber. Fe 20,54	Cl 52,18	$[C_4H_9NH_3]$	27,27 %	
Prod. I	Gef. Fe 20,45	Cl 52,18	„	27,24 „	
Prod. II	Gef. Fe 20,27	Cl 51,84	„	27,04	27,25 %

Butylammonium-heptachloroferriat

Aus Lösungen mit dem Komponentenverhältnis 1 : 3. Gelbrote Kryställchen; sehr hygroskopisch. Schmp. etwa 82°. Produkt I war im Hochvakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet; bei Produkt II war durch schnelles Arbeiten Feuchtigkeitsaufnahme aus der Luft vermieden worden.

Prod. I: 0,5270 g gaben 0,0718 g Fe_2O_3 und 0,8740 g AgCl.
0,2635 g verbrauchten 17,42 ccm n/10-H_2SO_4.

Prod. II: 0,8216 g gaben 0,1123 g Fe_2O_3 und 1,3787 g AgCl.
0,2209 g verbrauchten 14,71 ccm n/10-H_2SO_4.

$[C_4H_9 \cdot NH_3]_4\ [FeCl_7]$:

	Ber. Fe 9,30	Cl 41,33	$[C_4H_9NH_3]$	49,37 %	
	Prod. I Gef. Fe 9,53	Cl 41,03	„	49,00 „	
	Prod. II Gef. Fe 9,56	Cl 41,51	„	49,36 „	

Das Salz wurde auch aus einer Lösung mit dem Komponentenhältnis 1 : 2 erhalten, aber weniger rein.

III. Äthylendiamindichlorhydrid und Eisenchlorid

G. Spacu[1]) gibt an, aus einer salzsauren Lösung von Äthylendiammonium-chlorid und einer 50prozent. Eisenchloridlösung rötlich-orangefarbene Krystalle erhalten zu haben von der Zusammensetzung $Fe \cdot en\, 2HCl \cdot Cl_3, H_2O$. Von uns wurden aus einer Lösung von 5 g Eisenchlorid und 2,05 g Äthylendiamindichlorhydrid (molekulares Verhältnis der Komponenten 1 : $^1/_2$) rotbraune, einheitliche Krystalle vom Schmp. 169° erhalten, die nach der Umkrystallisation aus stark verdünntem, salzsäurehaltigem Alkohol — in absolutem Alkohol ist das Produkt sehr schwer löslich — und Abstreichen auf Ton folgende Zusammensetzung aufwiesen:

0,4987 g gaben 0,1365 g Fe_2O_3 und 1,2000 g AgCl.
0,2311 g verbrauchten 15,48 ccm n/10-H_2SO_4.

$[NH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_3]\ [FeCl_5]$:

Ber. Fe 18,91	Cl 60,05	$[C_2H_{10}N_2]$	21,04 %	
Gef. Fe 19,14	Cl 59,53	„	20,81 „	

Die Werte stimmen auf ein wasserfreies Pentachlorosalz. Für das Monohydrat berechnet sich:

Fe 17,83 Cl 56,60 $[C_2H_{10}N_2]$ 19,83 %

[1]) Chem. Zentralbl. **1914**, I, 2142.

Bei Wiederholung der Darstellung konnte die Verbindung jedoch nicht wieder in reinem Zustand gewonnen werden. Zwar stimmten die Chlorwerte zum Teil noch recht gut — (gefunden 59,50, 58,56, 60,01, 60,03 % Cl) — nicht aber die Eisen- und Aminwerte.

IV. Harnstoffchlorhydrid und Eisenchlorid

Aus einer wäßrigen, salzsäurehaltigen Lösung von Eisenchlorid und Harnstoffchlorhydrid im molekularen Verhältnis 1:10 wurde ein bei 87° schmelzendes, gelbes, körniges Pulver erhalten, dessen Analyse folgende Werte lieferte:

0,4489 g gaben 0,0706 g Fe_2O_3 und 0,5198 g AgCl.
0,1009 g verbrauchten 19,83 ccm n/10-H_2SO_4.

$[CO(NH_2)_2H]\,[FeCl_4] + 4\,CO(NH_2)_2$:

Ber. Fe 11,19	Cl 28,43	$CO(NH_2)_2$	60,38 %
Gef. Fe 11,00	Cl 28,65	„	60,02 „

V. Leitfähigkeitsmessungen am Methylammonium-heptachlorohemiaquo-ferriat und an dessen Komponenten

Die in diesem Abschnitt angeführten Messungen beziehen sich alle auf eine Temperatur von 25° C.

a) Die Leitfähigkeit einer wäßrigen Methylammonium-hepta-chloro-hemiaquo-ferriat-Lösung erwies sich bei der Verdünnung $v = 512$ von der Zeit abhängig, wie Tabelle 3 zeigt. In dieser und in Tabelle 7 bedeutet t die vom Ansetzen der Lösung bis zur Ausführung der Messung insgesamt verflossene Zeit in Minuten. Aus den gefundenen spezifischen Leitfähigkeiten $\varkappa$ sind die molekularen Leitfähigkeiten Λ in den Tabellen 3 bis 7 unter Berücksichtigung der bei der Analyse gefundenen (geringen) Abweichung der Konzentration der Ausgangslösung von der jeweils in runder Zahl angegebenen Konzentration bzw. Verdünnung berechnet.

Bei der Verdünnung $v = 1$ war dagegen das molekulare Leitvermögen von der Zeit unabhängig, nämlich $\varkappa = 1{,}834 \cdot 10^{-1}$. Unter Berücksichtigung dessen, daß der genaue Wert von $v = 0{,}9985$ war, ergibt sich daraus die molekulare Leitfähigkeit Λ zu 183,2.

Dieselbe Lösung zeigte bei sufenweiser Verdünnung die in Tabelle 4 angeführten Werte. In dieser Tabelle sowie in

Tabelle 6 ist unter t die jeweils seit dem Ansetzen der ersten Verdünnung verflossene Zeit angegeben.

Tabelle 3

Leitfähigkeit einer 1/512-molaren $[CH_3 \cdot NH_3]$ $[FeCl_7, {}^1/_2 H_2O]$-Lösung in Abhängigkeit von der Zeit

t	$\varkappa \cdot 10^3$	Λ
30	2,057	1053
90	2,237	1146
150	2,372	1215
270	2,502	1280
410	2,577	1320
1545	2,445	1252
1995	2,765	1416
2865	2,834	1451

b) Die Leitfähigkeit einer 4-m Methylammoniumchloridlösung[1]), die gleichfalls von der Zeit unabhängig war, wurde zu $\varkappa = 2{,}335 \cdot 10^{-1}$, ($\Lambda = 58{,}6$), gefunden. Die Änderung der Leitfähigkeit dieser Lösung bei zunehmender Verdünnung nach unseren Messungen zeigt Tabelle 5. Sie erwies sich auch bei der größten von uns gemessenen Verdünnung als von der Zeit unabhängig. Zum Vergleich sind in der Tabelle auch die von Bruni und Sandonnini[2]) bei größeren Verdünnungen ausgeführten Messungen verzeichnet.

Tabelle 4

Leitfähigkeit einer $[CH_3 \cdot NH_3]$ $[FeCl_7, {}^1/_2 H_2O]$-Lösung in Abhängigkeit von der Verdünnung

t	v	$\varkappa \cdot 10^3$	Λ
—	2	176,6	353
55	4	113,7	454
100	8	69,68	557
130	16	39,76	635
160	32	22,51	719
190	64	12,43	794
210	128	6,850	875
230	256	3,743	957
247	512	2,043	1044

[1]) Die genaue Konzentration der Lösung war 3,984 Mol pro Liter.
[2]) Z. f. Elektrochem. **16**, 223 (1910).

Tabelle 5

Leitfähigkeit einer Methylammoniumchloridlösung in Abhängigkeit von der Verdünnung

v	$\varkappa \cdot 10^2$	Λ [1])	Λ nach Bruni und Sandonnini
1	8,702	86,67	—
2	4,584	91,31	—
4	2,494	99,37	—
8	1,352	107,7	108,8
16	—	—	115,8
32	—	—	120,3
64	—	—	124,6
128	—	—	128,0
256	—	—	131,5
512	—	—	132,1
∞	—	—	135,0

Tabelle 6

Leitfähigkeit einer Eisenchloridlösung in Abhängigkeit von der Verdünnung

t	v	$\varkappa \cdot 10^3$		Λ		Λ nach Jones
		1. Versuch	2. Versuch	1. Versuch	2. Versuch	
—	2	72,09	74,17	143,7	147,8	153,1
30	4	49,66	49,85	197,9	198,7	—
60	8	31,35	31,18	250	249	254
90	16	—	18,52	—	295	293
120	32	—	10,78	—	344	350
150	64	—	6,408	—	409	—
170	128	—	3,825	—	488	428
190	256	—	2,123	—	541	—
210	512	—	1,123	—	573	754
1410	512	—	1,670	—	852	—
—	1024	—	—	—	—	951

c) Das Leitvermögen einer Eisenchloridlösung erwies sich bei der Verdünnung $v = 1$ (genau $v = 0{,}9966$) gleichfalls als von der Zeit unabhängig, und zwar wurde gefunden $\varkappa = 9{,}489 \cdot 10^{-2}$, $\Lambda = 94{,}6$. Für dieselbe Eisenchloridlösung

[1]) Bei der Berechnung von Λ wurden die Abweichungen der Verdünnungen von den in der ersten Spalte angeführten ganzen Zahlen berücksichtigt.

ergaben sich bei stufenweiser Verdünnung die in Tabelle 6 angeführten Werte. In die letzte Spalte der Tabelle sind die von H. C. Jones [1]) gemessenen molekularen Leitfähigkeiten eingetragen. Beim Vergleich mit den von uns gemessenen Werten ist zu berücksichtigen, daß die Werte für verdünntere Eisenchloridlösungen von der Zeit abhängen.[2]) Für die Verdünnung $v = 512$ zeigt dies Tabelle 7. Der von Jones für diese Verdünnung gefundene Wert $\Lambda = 754$ wird erst nach etwa 5 Stunden erreicht, wird aber bei weiterem Stehen der Lösung noch ganz erheblich überschritten.

Tabelle 7

Leitfähigkeit einer 1/512-molaren Eisenchloridlösung in Abhängigkeit von der Zeit.

t	$\varkappa \cdot 10^3$	Λ
20	1,095	560,8
80	1,261	645,4
140	1,366	699,5
260	1,471	753,1
400	1,547	792,1
1160	1,661	850,4
1520	1,678	859,4
1940	1,706	873,1
2840	1,752	897,2

Zusammenfassung

Die Fähigkeit des Eisens zur Bildung von Doppelsalzen mit anderen, stärker basischen Chloriden wurde untersucht. Insbesondere wurden die Chloride einer zusammengehörigen Reihe von organisch substituierten Ammoniumbasen hierzu herangezogen. Für die dabei erhaltenen Verbindungen ergab sich auf Grund analoger Konstitution, die für die nah verwandten Verbindungen zu fordern ist, die Formulierung gemäß den Typen $M^I[FeX_4]$, $M^I_2[FeX_5]$ und $M^I_4[FeX_7]$ als weitaus wahrscheinlichste.

[1]) Publ. of Carnegie Inst. Wash. Nr. 170, 61 (1912). Landolt-Börnstein, Physikal.-chem. Tabellen, Berlin 1923, S. 1092.

[2]) Vgl. z. B. E. Puxeddu, Gazz. chim. ital. **53**, 210 (1923).

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn

Beitrag zur Kenntnis der o-Violone

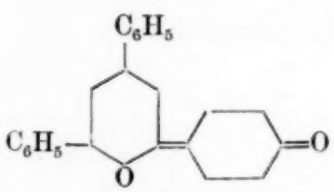
(Über Pryliumverbindungen. XVII[1]); Arylierte Pyridine. VIII[2])

Von

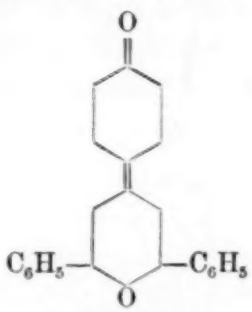
W. Dilthey, Grete Fröde und **H. Koenen**

(Eingegangen am 10. August 1926)

Wie in verschiedenen Mitteilungen[3]) gezeigt werden konnte, geben in p-Stellung eines oder mehrerer Phenylkerne hydroxylierte Triphenylpyryliumsalze ihr Säuremolekül äußerst leicht ab unter Bildung von violetten bis blauen Anhydrobasen, die als p-Violone zu bezeichnen vorgeschlagen wurde, z. B.



2-p-Violon



4-p-Violon

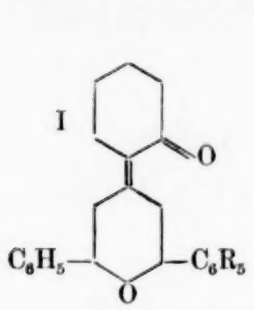
Es verblieb nun noch die Aufgabe, die Violone der o-Reihe darzustellen.

Wie W. Dilthey und Elsbeth Floret[4]) nachwiesen, gelingt die Isolierung des 4-o-Violons (I) deshalb nicht, weil es sich aus dem entsprechenden o-Oxytriphenylpyryliumsalz als

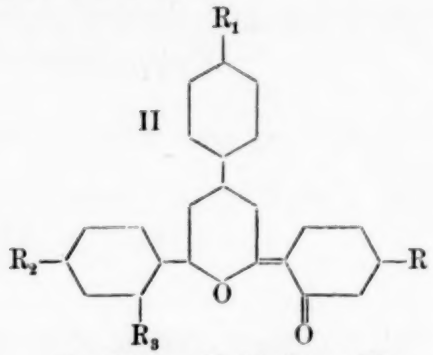
---

[1]) XVI. Mitteilung: Dies. Journ. [2] **111**, 340 (1925).
[2]) VII. Mitteilung: Dies. Journ. [2] **111**, 153 (1925).
[3]) Ber. **52**, 1195 (1919); **53**, 252 (1920); **54**, 825 (1921).
[4]) Ann. Chem. **440**, 89 (1924).

tiefblaue Verbindung in Freiheit gesetzt alsbald in der Weise isomerisiert, daß das bereits von Feuerstein und v. Kostanecki[1]) auf andere Weise erhaltene Phenacylidenflaven, also ein Derivat der Benzopyronreihe entsteht.

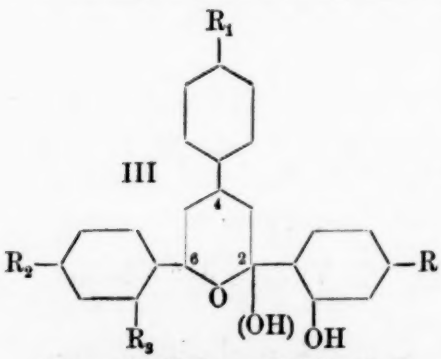


4-o-Violon

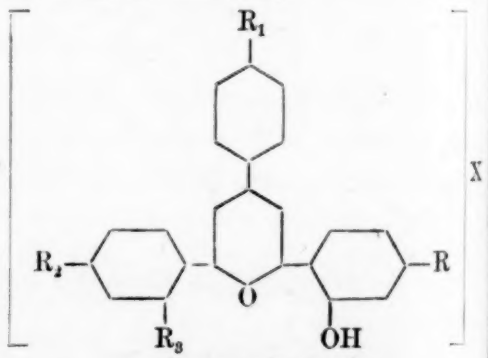


2-o-Violon (R bis R_3 = H)

Da eine derartige Umlagerung bei 2-o-Violonen (II) nicht eintreten kann, gelang es, mehrere Vertreter derselben zu bereiten. Diese o-Violone der α-Reihe sind schwer lösliche, hochschmelzende, violettblaue Substanzen, die sich in ihrem Äußern und in ihrem Verhalten kaum von den p-Violonen unterscheiden. Sie liefern, wie diese, mit Säuren sofort die Pyryliumsalze zurück. Bleiben sie in wasserhaltigen Lösungsmitteln stehen, so nehmen sie 1 Mol. Wasser auf unter Entfärbung und Bildung der farblosen Pyranole (III):



Pyranol (OH) an Kohlenstoff 2, 4 oder 6



o-Oxypyryliumsalz

Obgleich diese Pseudobasen mit Säuren leicht wieder Pyryliumsalze gaben, die dann mit schwachen Alkalien wieder in die Violone verwandelt werden konnten, schienen sie zu

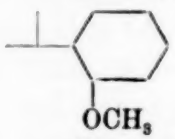
[1]) Ber. 31, 710 (1898).

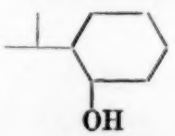
den letzteren in keiner direkten Beziehung mehr zu stehen, da es nicht gelang, sie bei anhaltendem Erhitzen auf 110° in die blauen Anhydrobasen zurückzuverwandeln, wie dies bei den p-Isomeren ohne weiteres möglich ist. Wir glaubten anfangs, diese Beobachtung für die Formulierung verwenden zu können in dem Sinne, daß das Hydroxyl der Pyranole nicht an das C-Atom-2- herangetreten sein könne, da alsdann ein leichterer Wasserverlust wahrscheinlich schien. Nun zeigte es sich aber, daß bei höheren Temperaturen, meist gegen 180°, in einigen Fällen doch eine Blaufärbung eintrat, wodurch klar wurde, daß diese Wasserabspaltung gegenüber den entsprechenden Pyranolen der p-Reihe erschwert ist, eine Erfahrung, die bei anderen Farbstoffklassen übrigens auch schon bekannt ist. Somit bleibt die Stellung des Hydroxyls unbestimmt.

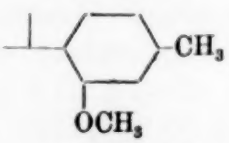
Die Herstellung der Violone geschah über die Perchlorate, die in oft beschriebener Weise durch Kondensation von Chalkonderivaten mit Ketonen erhalten wurden. Wir kamen so zu o-Oxy- und o-Methoxytriphenylpyryliumperchloraten und konnten dieselben bezüglich ihrer Farbe miteinander vergleichen.

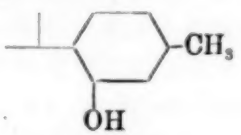
Tabelle A

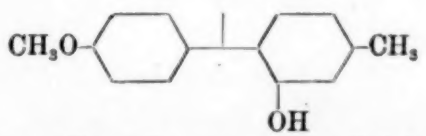
Triphenylpyryliumperchlorate[1]) mit o-Substituenten.

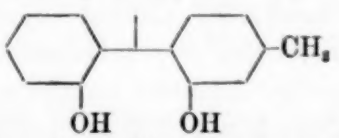
V  gelborange

VI  gelborange

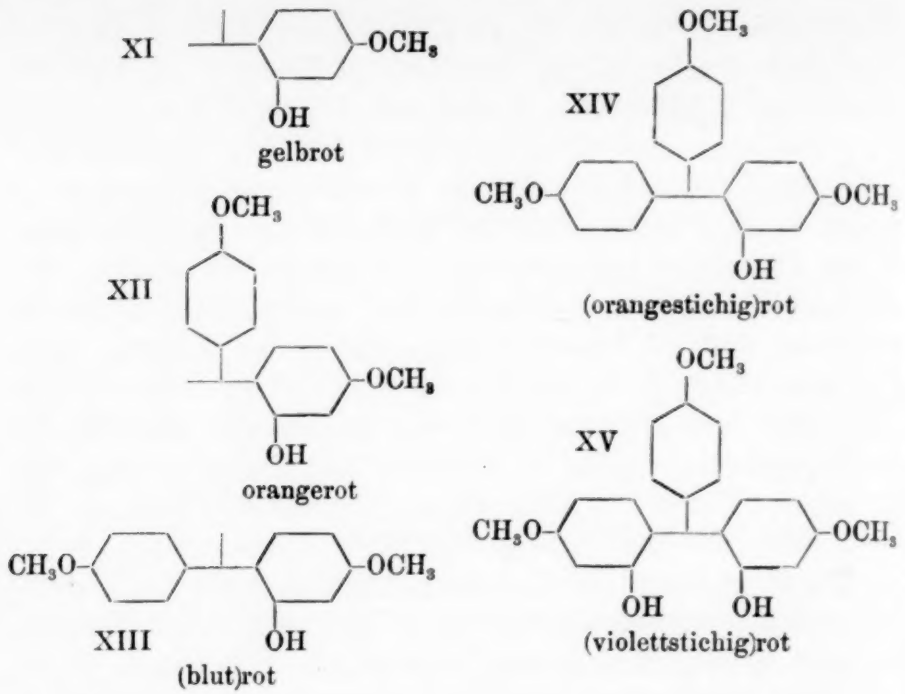
VII  orange

VIII  orangerot

IX  rote Krystalle, orangeroter Strich

X  dunkelrote Krystalle, orangeroter Strich

[1]) ⊥ bedeutet ein 2,4,6-Triphenylpyrylium. Die Phenylkerne, welche Substituenten tragen, sind ausgeschrieben.



Aus dieser Zusammenstellung ist erkennbar, daß die Häufung von Methoxygruppen keine stetig bathochrome Wirkung hat. Auch ist bemerkenswert, daß Methyl in p-Stellung eines o-substituierten Phenylkernes bathochrom wirkt und zwar ebenso stark wie Methoxyl, im Falle VIII und XI sogar stärker.

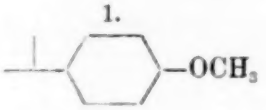
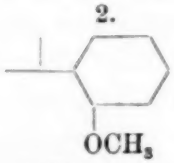
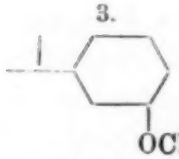
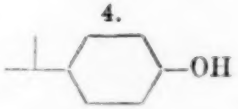
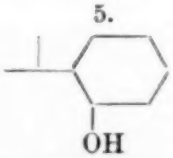
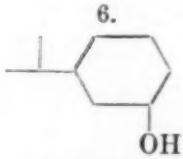
Es wurde ferner versucht, die Beständigkeit o-substituierter Pyryliumsalze zu messen und mit derjenigen des 2,4,6-Triphenylpyryliumperchlorates zu vergleichen, und zwar nach dem von W. Dilthey und W. Radmacher[1]) angegebenen Verfahren.

Es zeigte sich jedoch hierbei, daß diese Methode keine einwandfreien Resultate liefert. Zunächst fiel auf, daß die für 0,1 g Triphenylpyryliumperchlorat nach Lösen in 20 ccm Aceton und 50 ccm Alkohol bis zur Trübung benötigte Wassermenge weitgehend verschieden war von derjenigen, welche die genannten Autoren angeben. Diese fanden nämlich 41,2 ccm (a), während wir bei zwei Versuchen 94 ccm (b) und 126 ccm (c) benötigten. Während nun die bei Versuch a verwandte Qualität der Lösungsmittel nicht ermittelt werden konnte, wurden die

[1]) Dies. Journ. [2] **111**, 153 (1925).

unter b und c angegebenen Mengen unter äußerlich anscheinend gleichen Bedingungen erhalten. Das Ausfallen der Pseudobase hängt somit wahrscheinlich von mehreren Faktoren ab und nicht allein von dem Moment der Hydrolyse. Eingehende Beobachtung zeigte, daß die Temperatur hier eine wesentliche Rolle spielt, indem das Ausflocken um so eher eintritt, je kälter die Flüssigkeit ist. Es handelt sich daher bei diesen Versuchen vielleicht nur um eine Bestimmung der Löslichkeitsverhältnisse der Pseudobase in Aceton–Alkohol und Wasser, obwohl auch nach Ausflocken der ersten Anteile der Pseudobase stets noch undissoziiertes Salz in der noch farbigen bzw. fluorescierenden Lösung vorhanden sein mußte. Aus diesem Grunde verzichten wir auf die Wiedergabe unserer Daten. Durchaus bestätigt werden konnte hingegen die Angabe von W. Dilthey und W. Radmacher betreffend die Beständigkeit des α,p-Oxytriphenylpyryliumperchlorats (Tabelle B, 4).

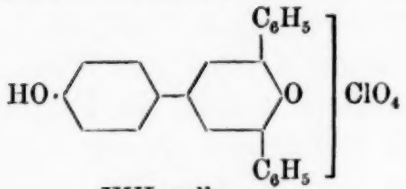
Tabelle B

1.	2.	3.
		
orangerot Fluorescenz: grüngelb (stark)	gelborange Fluorescenz: grün	gelborange Fluorescenz: grünlichgelb (schwach)
4.	**5.**	**6.**
		
orange Fluorescenz: grüngelb	gelborange Fluorescenz: grün (schwach)	orangegelb Fluorescenz: blaugrün (schwach)

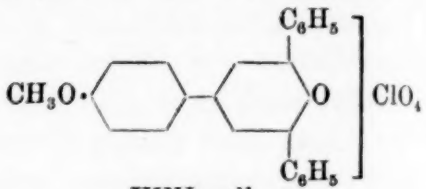
⊥ bedeutet ein 2,4,6-Triphenylpyrylium. Die Phenylkerne, welche Substituenten tragen, sind ausgeschrieben.

Dies ist in der Tat gegen Wasser sozusagen unempfindlich und unbegrenzt haltbar. Entsteht bei Wasserzugabe zu seiner Alkohol–Acetonlösung ein Niederschlag, so ist derselbe, wie wiederholt festgestellt wurde, unverändertes, in Wasser weniger als in dem Gemisch lösliches Perchlorat, während die Mutter-

lauge bei weiterer Verdünnung mit Wasser nun keinerlei Trübung mehr zeigt. Vorausgesetzt bleibt hierbei allerdings, daß das angewandte Wasser keine Spur Alkali enthält, da sonst Anhydrobasenbildung unter Farbvertiefung eintritt. Um zu prüfen, ob diese Verhältnisse auch in der γ-Reihe vorliegen, haben wir die Perchlorate des 2,6-Diphenyl-4-(4-oxyphenyl)-pyryliums (XVI) und seines Methyläthers (XVII) dargestellt.



XVI gelb

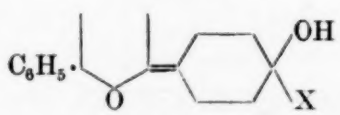


XVII gelb

Obgleich sich dieselben in der Farbe nicht unterscheiden, ist ihre Salzbeständigkeit außerordentlich verschieden. Das methylierte Salz (XVII) ist gegenüber Wasser nur unwesentlich — schätzungsweise 12—15% — beständiger als das unsubstituierte Triphenylpyryliumperchlorat. Der entmethylierte Vertreter hingegen zeigt gegenüber alkalifreiem Wasser eine absolute Unempfindlichkeit.

Daß an diesen Verhältnissen das freie Hydroxyl nicht direkt schuld ist, ergibt sich daraus, daß das Perchlorat des 2-(2-Oxyphenyl)-4,6-diphenylpyryliums gegen Wasser ebenso unbeständig ist, wie das unsubstituierte Triphenylpyrylium selbst; bei zwei Versuchen erwies es sich sogar als leichter hydrolysierbar als dieses.

Diese außergewöhnliche Hydrolysenbeständigkeit einer p-Oxyverbindung steht nicht vereinzelt da. Wenn wir sie theoretisch verwerten wollen, so schließt sie eine Chinocarboniumformel



u. E. vollständig aus, da diese eine leichte Abspaltung von Säure erwarten läßt. Die große Resistenz gegen Wasser muß vielmehr bedingt sein durch die Beständigkeit des positiven Ions. Wodurch es kommt, daß gerade die p-Oxyverbindung eine derartige Ionenbeständigkeit aufweist, ist vorderhand unerklärlich.

Was die Farbe betrifft, so ergibt sich aus voranstehender Tabelle B, in welche nur Perchlorate aufgenommen sind, daß in der Reihe der Methoxyverbindungen die tiefste Farbe bei der p-Verbindung liegt und daß die o- und m-Isomeren sich in der Farbe kaum unterscheiden. Bei den nichtmethylierten Oxysalzen sind die Farbunterschiede allgemein sehr gering, zeigen aber ebenfalls in der p-Verbindung den tiefsten Farbton.

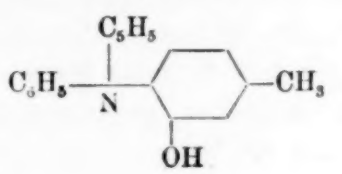
Vergleichen wir in vertikaler Richtung, so zeigt sich Methoxyl als Auxochrom dem Hydroxyl überlegen sowohl in der p- als auch in der m-Reihe, während in der o-Reihe kein wesentlicher Unterschied besteht.

Daß Farbe und Basizität in keiner direkten Beziehung zueinander stehen, zeigt besonders deutlich der Vergleich von 1 und 4 — die außerordentlich hydrolysenbeständige p-Oxyverbindung 4 ist entschieden heller farbig als das viel unbeständigere Salz 1.

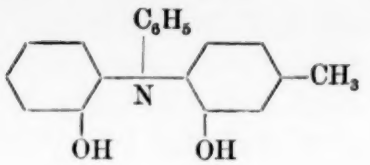
Die Fluorescenzfarbe in konzentrierter Schwefelsäure zeigt eine gewisse Regelmäßigkeit nur bei den Oxyverbindungen 6 bis 4, indem dieselbe in der m-Verbindung nur blaugrün ist und durch Verschieben des OH nach o- und p-Stellung in bathofluorem Sinne beeinflußt wird.

Arylierte Pyridine und Pyridiniumverbindungen

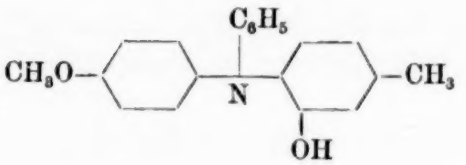
Einige der gewonnenen Pyryliumsalze haben wir mit Ammoniak in die isologen Pyridine übergeführt und hierbei wieder beobachtet, daß die ganz schwachen Chromophore des Pyridins, die auch im 2,4,6-Triphenylpyridin nicht besonders hervortreten, durch geeignete Substituenten derart verstärkt werden, daß die Basen deutlich gelb werden, wie die Beispiele XVIII—XX zeigen. Daß aber zur o-ständigen OH-Gruppe eingeführte, sonst kräftig bathochrom wirkende Methoxygruppen dies unter Umständen gar nicht oder nur wenig tun, zeigen die unter XXI—XXIII aufgeführten Pyridine.



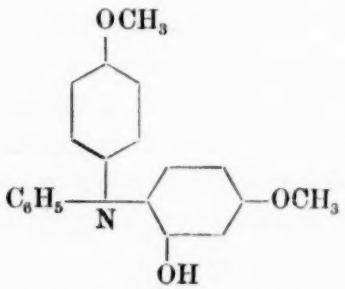
XVIII
hellgelb



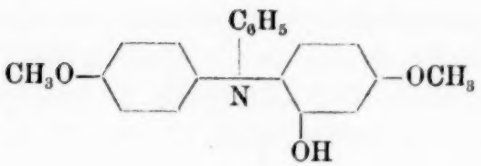
XIX
gelb



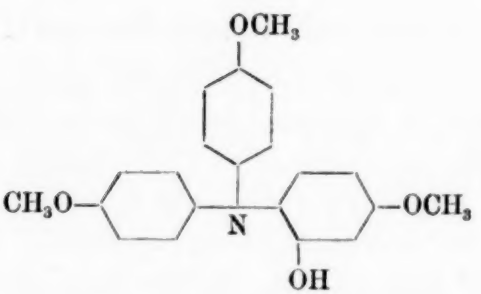
XX
dunkelgelb



XXI
fast farblos



XXII
hellgelb

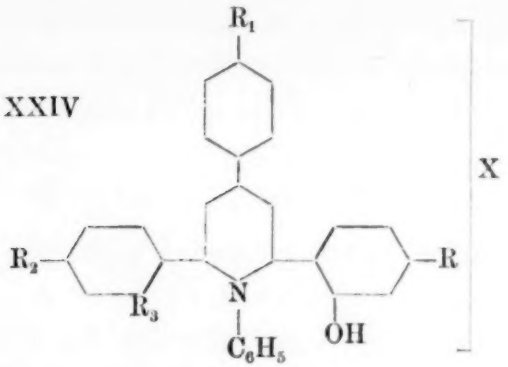


XXIII
grünstichig
gelb

$\frac{|}{N}$ bedeutet einen Pyridinkern

Durch Einwirkung von Anilin auf die Pyryliumsalze erhielten wir N-Phenylpyridiniumsalze (XXIV), bezüglich deren Eigenschaften auf die früheren Mitteilungen verwiesen sei. Obwohl dieselben als fast farblose Salze mit Alkalien in tiefrote Anhydrobasen übergehen, gelang es nicht, eine derselben zur Krystallisation zu bringen.

XXIV



Meinem Privatassistenten Herrn Dr. Carl Berres danke ich sehr für seine geschickte Hilfe bei dieser Arbeit.

Versuche

Pyryliumverbindungen aus o-Oxy- und o-Methoxyacetophenon

Das zu den folgenden Versuchen notwendige o-Oxyacetophenon wurde nach der Methode von Fries[1]) gewonnen. Seine Methylierung geschah durch Auflösen in Natronlauge, und abwechselnde Zugabe von Dimethylsulfat und Natronlauge bis kein Keton mehr in der Lauge nachweisbar war. Das abgeschiedene Öl zeigte bei 13 mm den Sdp. 120—122°.[2])

0,1355 g gaben 0,3585 g CO_2 und 0,0822 g H_2O.

Berechnet für $C_9H_{10}O_2$:		Gefunden:
C	72,0	27,1 %
H	6,7	6,7 „

2-(2-Oxyphenyl)-4, 6-diphenylpyrylium-perchlorat (VI)

Die Lösung von 2 g Chalkon und 1,25 g o-Oxyacetophenon in 10 ccm Essigsäureanhydrid wird mit 6—8 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure 16 Stunden auf 70—80° erwärmt. Das aus der mit Alkohol versetzten Mischung mit Überchlorsäure gefällte Perchlorat bildet, aus Aceton–Alkohol umkrystallisiert, gelborange Krystalle vom Schmp. 216—219°. Löst sich in

[1]) Fries und Pfaffendorf, Ber. **43**, 215 (1910).
[2]) Klages, Ber. **36**, 3589 (1903).

konzentrierter Schwefelsäure mit schwacher, dunkelgrüner Fluorescenz. Die alkoholische Lösung fluoresciert nicht.

0,1737 g verbrauchten 4,0 ccm n/10-$AgNO_3$-Lösung.

Berechnet für $C_{23}H_{17}O_6Cl$:		Gefunden:
Cl	8,35	8,2 %

2-(2-Methoxyphenyl)-4,6-diphenylpyrylium-perchlorat (V)

Dieses Salz wurde hergestellt wie das vorige, nur wurde die Erhitzungsdauer auf 2 Tage ausgedehnt. Das aus Alkohol in gelborange Nädelchen krystallisierende Perchlorat schmilzt bei 192°. Während die alkoholische Lösung nicht fluoresziert, zeigt sich in konzentrierter Schwefelsäure eine etwas stärkere grüne Fluorescenz als bei oben beschriebener Verbindung mit freier Hydroxylgruppe.

0,1586 g verbrauchten 3,7 ccm n/10-$AgNO_3$-Lösung.

Berechnet für $C_{24}H_{19}O_6Cl$:		Gefunden:
Cl	8,1	8,3 %

Pyrylium- und Pyridiniumverbindungen aus o-Oxy- und o-Methoxy-p-methylacetophenon

Das zu den folgenden Versuchen verwandte Acetylkresol wurde nach Wittig[1]) dargestellt. Seine Methylierung erfolgte wie oben bei o-Methoxyacetophenon beschrieben. Das Öl ging bei 14 mm bei 136—137° über.

0,1156 g gaben 0,3098 g CO_2 und 0,0774 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{12}O_2$:		Gefunden:
C	73,2	73,1 %
H	7,3	7,5 „

2-(2-Methoxy-4-methylphenyl)-4,6-diphenyl-pyryliumperchlorat (VII)

Die Kondensation von o-Aceto-p-kresolmethyläther mit Chalkon erfolgte in der oben beschriebenen Weise. Das in orange Nädelchen krystallisierende Perchlorat schmolz bei 195°. Die orangegelbe Lösung des Salzes in konzentrierter Schwefelsäure fluoresciert äußerst schwach grünlichgelb.

---

[1]) Ber. 57, 89 (1924).

0,1040 g verbrauchten 2,35 ccm n/10-AgNO-Lösung.

Berechnet für $C_{25}H_{21}O_6Cl$:		Gefunden:
Cl	7,8	8,0 %

2-(2-Oxy-4-methylphenyl)-4,6-diphenyl-pyryliumperchlorat (VIII)

Zur Kondensation gelangten Acetylkresol und Benzalacetophenon. Das bei 226° schmelzende Perchlorat bildet aus Alkohol oder Eisessig orangerote Krystalle. Fluorescenzerscheinungen treten auch in konzentrierter Schwefelsäure nicht auf.

0,1468 g gaben 0,0482 g AgCl.

Berechnet für $C_{24}H_{19}O_6Cl$:		Gefunden:
Cl	8,08	8,12 %

2-(2-Oxy-4-methylphenyl)-4,6-diphenyl-pyryliumchlorid (VIII)

Das Kondensationsgemisch aus Chalkon und Acetylkresol wird mit Wasser versetzt, wobei ein harziges Produkt ausfällt. Dieses wird in Alkohol oder Eisessig gelöst und dann durch Einleiten von Chlorwasserstoff das Chlorid in Form von roten Nadeln gefällt, die bei 256° schmelzen.

0,1861 g verbrauchten 4,85 ccm n/10-$AgNO_3$-Lösung.

Berechnet für $C_{24}H_{19}O_2Cl$:		Gefunden:
Cl	9,46	9,24 %

Beim Versuch der Darstellung des Chlorids erhält man manchmal ein gelbes Salz, welches man auch dadurch bereiten kann, daß man das rote Chlorid in einem Gemisch von Eisessig und konzentrierter Salzsäure löst und Chlorwasserstoff einleitet.

0,1925 g verbrauchten 8,75 ccm n/10-$AgNO_3$-Lösung.

Berechnet für $C_{24}H_{20}O_2Cl_2$:		Gefunden:
Cl	17,2	16,1 %

Der etwas zu gering gefundene Chlorgehalt zeigt, daß das Salz leicht HCl verliert, dies geschieht auch beim Erhitzen, so daß der Schmelzpunkt unscharf etwa gegen 260° liegt.

Pikrat. Dieses wird aus der alkoholischen des Chlorids oder Perchlorats durch Pikrinsäure als orangerote Nadeln vom Schmp. 282° gefällt.

0,1467 g gaben 9,8 ccm N bei 23° und 749 mm.

Berechnet für $C_{30}H_{21}O_2N_3$:		Gefunden:
N	7,41	7,59 %

2-(2-Oxy-4-methylphenyl)-4,6-diphenylpyranol (entsprechend VIII)

Eine Lösung des Perchlorats in Pyridin wird tropfenweise mit Wasser bis zur Trübung versetzt. Nach einiger Zeit fallen gelbstichige Krystalle aus, die aus Alkohol umgelöst bei 124° schmelzen.

0,1362 g gaben 0,403 g CO_2 und 0,0693 g H_2O.

Berechnet für $C_{24}H_{20}O_3$:		Gefunden:
C	80,9	80,7 %
H	5,6	5,69 „

Diese Pseudobase ist relativ beständig. Ihre Schmelze ist gelb bis braun, wird aber auch beim Überhitzen nicht blau. Ihre absolut alkoholische Lösung wird bei anhaltendem Kochen zwar grünlich, läßt jedoch beim Erkalten die unveränderte Pseudobase wieder fallen. Daß es sich um die gesuchte Pseudobase handelt, geht daraus hervor, daß sie mit Pikrinsäure das Pikrat vom Schmp. 282° gibt. Alle Versuche, die blaue Anhydrobase, die in wasserhaltigem Pyridin vorhanden zu sein scheint, zu isolieren, schlugen fehl.

2-(2-Acetoxy-4-methylphenyl)-4,6-diphenylpyranol (entsprechend VIII)

Das oben beschriebene Chlorid wird in Essigsäureanhydrid so lange erhitzt, bis die rote Lösung gelbbraun geworden ist. Man gießt in Wasser und löst das gelbe Harz aus Alkohol um. Die gelblichen Nadeln schmelzen bei 114—115°, und werden bei höherer Temperatur bläulich.

0,162 g gaben 0,4648 g CO_2 und 0,0813 g H_2O.

Berechnet für $C_{26}H_{22}O_4$:		Gefunden:
C	78,4	78,1 %
H	5,55	5,6 „

2-(2-Oxy-4-methylphenyl)-4,6-diphenylpyridin (XVIII)

Dieses Pyridinderivat bildet sich beim Erwärmen eines entsprechenden Pyryliumsalzes mit Ammoniak. Aus Alkohol

umkrystallisiert, erhält man dasselbe in hellgelben Nadeln vom Schmp. 148—149°. Es löst sich nicht in verdünnten Alkalien und zeigt weder in Eisessig noch in konzentrierter Schwefelsäure Fluorescenz. Alkoholische Salzsäure löst leicht.

0,1363 g gaben 5,1 ccm N bei 21° und 743 mm.

Berechnet für $C_{24}H_{19}ON$:		Gefunden:
N	4,15	4,24 %

2-(2-Oxy-4-methylphenyl)-6-(2-oxyphenyl)-4-phenylpyryliumperchlorat (X)

Aus dem 20 Stunden lang erhitzten 2 g Benzal-o-oxyacetophenon und 1,35 g Acetylkresol enthaltenden Kondensationsgemisch erhält man aus Alkohol umkrystallisiert dunkelrote Krystalle mit bläulichem Glanz und orangerotem Strich, die bei 238° schmelzen. Weder in Alkohol noch in konzentrierter Schwefelsäure zeigen sich Fluorescenzerscheinungen. Die Lösung dieses Salzes in Aceton–Alkohol läßt mit Wasser braune, haarförmige Gebilde fallen, welche in Äther unlöslich sind, aber noch Chlor enthalten. Sie stellen daher nicht die Anhydrobase vor, sind vielmehr wahrscheinlich ein basisches Salz.

0,1646 g gaben 0,0492 g AgCl.

Berechnet für $C_{24}H_{19}O_7Cl$:		Gefunden:
Cl	7,8	7,4 %

Chlorid. Löst man obiges Perchlorat in einem Gemisch von Eisessig und Salzsäure und leitet Chlorwasserstoff bis zur Sättigung ein, so erhält man feine, rote Nadeln, die bei 241° schmelzen.

0,1568 g verbrauchten 4,0 ccm n/10-$AgNO_3$-Lösung.

Berechnet für $C_{24}H_{19}O_3Cl$:		Gefunden:
Cl	9,1	9,2 %

Pikrat. Aus dem Perchlorat mittels Pikrinsäure. Umkrystallisierbar aus Eisessig. Schmp. 244—245°.

0,1713 g gaben 10,8 ccm N bei 21° und 753 mm.

Berechnet für $C_{30}H_{21}O_{10}N_3$:		Gefunden:
N	7,2	7,25 %

6-(2-Oxy-4-methylphenyl)-4-phenyl-2-(2-violon) (entsprechend II, R und $R_1 = H$, $R_2 = CH_3$, $R_3 = OH$)

Die alkoholische Lösung des vorher beschriebenen Perchlorats wird mit einigen Tropfen Pyridin und viel Wasser versetzt.

Die rasch ausfallende blaue Anhydrobase ist in allen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich, sie wurde daher, da sie halogen- und aschefrei war, nach Trocknen bei 109° analysiert. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 277—278°.

0,1566 g gaben 0,4646 g CO_2 und 0,0786 g H_2O.

Berechnet für $C_{24}H_{18}O_3$:		Gefunden:
C	81,35	80,94 %
H	5,1	5,6 „

2-(2-Oxyphenyl)-4-phenyl-6-(2-oxy-4-methylphenylpyranol) [entsprechend (X)]

Löst man obiges Perchlorat in Pyridin und versetzt sehr langsam unter Schütteln mit Wasser, so erhält man keine blaue Verbindung, sondern eine aus Alkohol in schwach gelblichen Krystallen auskrystallisierbare Pseudobase, die bei 152° schmilzt. Aus dieser auf irgendeine Weise, z. B. durch Erhitzen die blaue Anhydrobase zu erhalten, gelingt nicht; gegen 170° wird die Pseudobase braun.

0,1835 g gaben 0,5166 g CO_2 und 0,092 g H_2O.

Berechnet für $C_{24}H_{20}O_4$:		Gefunden:
C	77,42	76,8 %
H	5,38	5,6 „

2-(2-Oxy-4-methylphenyl)-6-(2-oxyphenyl)-4-phenylpyridin (XIX)

Aus obigem Perchlorat mit konzentriertem Ammoniak. Die gelbe Base ist aus Alkohol umkrystallisierbar und schmilzt dann bei 167°. Sie löst sich in Alkalien mit gelber Farbe und zeigt in konzentrierter Schwefelsäure keine Fluorescenz.

0,1692 g gaben 6 ccm N bei 24° und 763 mm.

Berechnet für $C_{24}H_{19}O_2N$:		Gefunden:
N	3,9	4,1 %

Pikrat. Aus Alkohol gelbe Krystalle vom Schmp. 236°.

0,1768 g gaben 14,8 ccm N bei 21° und 753 mm.

Berechnet für $C_{30}H_{21}O_9N_4$:		Gefunden:
N	9,64	9,63 %

2-(2-Oxy-4-methylphenyl)-6-(4-methoxyphenyl)-4-phenylpyryliumperchlorat (IX)

Dieses Salz wird in üblicher Weise durch Kondensation von Benzal-p-methoxy-acetophenon und Acetylkresol erhalten. Es kann aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisiert werden, bildet rote Krystalle mit orangerotem Strich und schmilzt dann bei 266°. Fluorescenz zeigt das Salz in keinem Lösungsmittel. Versetzt man die Aceton–Alkohollösung des Salzes mit Wasser, so zeigt sich ein brauner Niederschlag, der wie bei X nicht die Anhydrobase vorstellt.

0,1181 g gaben 0,0346 g AgCl.

Berechnet für $C_{25}H_{21}O_7Cl$:		Gefunden:
Cl	7,56	7,25 %

Saures Chlorid. Leitet man in das Kondensationsgemisch von Benzal-p-methoxyacetophenon und Acetylkresol Chlorwasserstoff ein, so fallen rote Nadeln aus, die man aus Eisessig–Salzsäure umlöst und so vom Schmp. 235—238° erhält. Die beiden Chlorbestimmungen betreffen Substanzen verschiedener Darstellung.

0,1971 g verbrauchten 6,95 ccm n/10-$AgNO_3$-Lösung.
0,2006 g „ 6,75 ccm „

Berechnet für $C_{25}H_{21}O_3Cl$, $^1/_2$ HCl:		Gefunden:	
Cl	12,58	12,5	11,92 %

Neutrales Chlorid. Läßt man das halbsaure Chlorid einige Zeit über gebranntem Kalk stehen, so verliert es Salzsäure und geht dabei unter tiefer Rötung in das neutrale Salz über, welches ebenfalls bei 235—238° schmilzt.

0,178 g verbrauchten 4,2 ccm n/10-$AgNO_3$-Lösung.

Berechnet für $C_{25}H_{21}O_3Cl$:		Gefunden:
Cl	8,76	8,46 %

Pikrat. Dieses Salz wird durch Umsetzen des Perchlorats mit Natriumpikrat erhalten. Es bildet rote Nadeln vom Schmelzpunkt 278°.

0,1704 g gaben 10,6 ccm N bei 22° und 768 mm.

Berechnet für $C_{31}H_{23}O_{10}N_3$:		Gefunden:
N	7,03	7,27 %

2-(2-Oxy-4-methylphenyl)-4-phenyl-6-(4-methoxyphenyl)-pyranol (entsprechend IX)

Das entsprechende Perchlorat wird unter leichtem Erwärmen in Pyridin gelöst und nach dem Erkalten vorsichtig mit Wasser versetzt. Die sich abscheidenden braunen Krystalle der Pseudobase werden durch Umlösen aus Alkohol fast farblos und schmelzen bei 126°. Die Schmelze ist von brauner Farbe, eine blaue Stufe wurde erst gegen 190° beobachtet. Mit Pikrinsäure liefert die Pseudobase das bei 278° schmelzende Pikrat zurück.

4,841 mg gaben 13,765 g CO_2 und 2,51 mg H_2O.

Berechnet für $C_{25}H_{22}O_4$:		Gefunden:
C	77,72	77,55 %
H	5,7	5,8 „

2-(2-Acetoxy-4-methylphenyl)-6-(4-methoxyphenyl)-4-phenylpyryliumperchlorat (entsprechend IX)

Zur Acetylierung der Hydroxylgruppe wird das oben beschriebene Perchlorat einige Zeit mit Essigsäureanhydrid erhitzt. Beim Erkalten krystallisiert das Salz aus und wird aus Eisessig umkrystallisiert in braungelben Krystallen vom Schmelzpunkt 218—219° erhalten.

0,1836 g gaben 0,0517 g AgCl.

Berechnet für $C_{27}H_{23}O_6Cl$:		Gefunden:
Cl	6,94	6,96 %

Acetylierte Pseudobase

Die alkoholische Lösung vorhergehenden Perchlorats wird mit natriumacetathaltigem Wasser versetzt. Aus Alkohol umgelöst erhält man gelbliche Krystalle vom Schmp. 134°.

0,1533 g gaben 0,4232 g CO_2 und 0,0764 g H_2O.

Berechnet für $C_{27}H_{24}O_5$:		Gefunden:
C	75,7	75,31 %
H	5,6	5,57 „

2-(2-Oxy-4-methylphenyl)-6-(4-methoxyphenyl)-4-phenylpyridin (XX)

Die alkoholische Lösung des entsprechenden Pyryliumperchlorats wird mit Ammoniak einige Stunden erhitzt. Aus

Alkohol umkrystallisiert bildet die Base bräunliche, bei 145° schmelzende glänzende Krystalle. Die Base löst sich nicht in Alkalien und zeigt in konzentrierter Schwefelsäure äußerst schwache grüne Fluorescenz.

0,1622 g gaben 5,7 ccm N bei 17° und 758 mm.

Berechnet für $C_{25}H_{21}O_2N$:	Gefunden:
N 3,81	4,12 %

1,4-Diphenyl-2-(2-oxy-4-methyl-phenyl)-6-(4-methoxyphenyl)-pyridinium-pikrat (XXIV, R = CH_3, R_2 = OCH_3, R_1 und R_3 = H)

Das entsprechende Pyryliumpikrat wird einige Stunden mit überschüssigem Anilin erwärmt, wobei die dunkelrote Farbe der Lösung in Gelb übergeht. Das mit Äther gefällte Pikrat wird aus Alkohol in orangegelben Krystallen vom Schmp. 219° erhalten.

0,1696 g gaben 12,5 ccm N bei 18° und 767 mm.

Berechnet für $C_{37}H_{28}O_9N_4$:	Gefunden:
N 8,33	8,58 %

Perchlorat. Analog dem vorigen aus dem entsprechenden Pyryliumperchlorat dargestellt. Die aus Alkohol umgelösten gelben Krystalle schmelzen bei 304—305°.

0,1253 g gaben 0,0316 g AgCl.

Berechnet für $C_{31}H_{26}O_6NCl$:	Gefunden:
Cl 6,52	6,23 %

Obschon die Lösung des Perchlorats mit Ammoniak ein rotbraunes Produkt liefert, welches jedenfalls die Anhydrobase vorstellt, mußten wir auf die Analyse verzichten, da es nicht gelang, die Verbindung zu krystallisieren.

Pyrylium- und Pyridiniumsalze aus Päonol

Das in den folgenden Versuchen nötige Päonol wurde durch Methylieren von Resacetophenon[1]) bereitet.

Um ein Pyryliumsalz darzustellen, welches den Rest des Päonols enthält, konnten wir entweder vom Benzalacetophenon ausgehen und dies mit Päonol kondensieren, oder Benzal-

[1]) Nencki und Sieber, Dies. Journ. [2] 23, 147 (1881).

päonol mit Acetophenon zusammenlegen. Beide Wege führten zum Ziel, das zu gewinnende Perchlorat blieb jedoch amorph, auch gelang es nicht, über die Acetylverbindung zu krystallinischen Salzen zu kommen.

2-(2-Oxy-4-methoxyphenyl)-4-phenyl-6-(4-methoxyphenyl)-pyryliumperchlorat (XIII)

Die Lösung von 2 g Benzalpäonol und 1,2 g p-Methoxyacetophenon in 12 ccm Essigsäureanhydrid wird mit 6 bis 7 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure zwei Tage bei 60—70° gehalten. Die dunkelrote Flüssigkeit versetzt man mit derselben Menge Alkohol und fügt nach einigen Stunden 70 proz. Überchlorsaure im Überschuß hinzu. Der Niederschlag wird aus Alkohol umkrystallisiert und dann das Perchlorat in feinen, blutroten Nädelchen vom Schmp. 259—260° erhalten.

0,1124 g verbrauchten 2,25 ccm n/10-$AgNO_3$-Lösung.

Berechnet für $C_{25}H_{21}O_8Cl$:		Gefunden:
Cl	7,3	7,1 %

6-(4-Methoxy-)-2-(4-methoxy-2-violon) (II, R = OCH_3, R_1 u. R_3 = H, R_2 = OCH_3)

Eine alkoholische Lösung des voranstehenden Perchlorats wird zunächst mit Pyridin und dann sofort mit viel Wasser versetzt, wodurch die blaue Anhydrobase sofort in feinen Nädelchen ausfallen muß, da bei langsamer Fällung Carbinolisierung eintritt. Ebenso rasch muß das Umkrystallisieren geschehen. Die Base wird beim Liegen oberflächlich grau, wobei die Strichfarbe und auch die Lösungsfarbe in Alkohol blau bleibt. Ob diese Entfärbung auf Pseudobasenbildung oder Polymerisation zurückzuführen ist, wurde nicht untersucht. Der Schmelzpunkt der blauen Base liegt gegen 215°, ist aber sehr unscharf und mit Zersetzung verbunden. Ihre Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist gelbrot mit grüngelber Fluorescenz.

0,1092 g gaben 0,3115 g CO_2 und 0,0527 g H_2O.

Berechnet für $C_{25}H_{20}O_4$:		Gefunden:
C	78,1	77,8 %
H	5,2	5,4 „

2-(2-Oxy-4-methoxyphenyl)-4-phenyl-6-(4-methoxyphenyl)-pyranol (entsprechend XIII)

Löst man vorgenanntes Perchlorat in Pyridin und versetzt langsam mit Wasser, so verblaßt die blaue Lösung und wird schließlich farblos. Alsdann fällt man die Pseudobase vollends aus und erhält aus Alkohol farblose, etwas gelbstichige Krystalle, die bei 128—129° schmelzen. Erhitzt man weiter, so bemerkt man zwischen 180 und 200° deutliche Blaufärbung — Wasserverlust —, die aber bald in braun übergeht, und oberhalb 250° Zersetzung. Die Pseudobase kann ohne Veränderung tagelang bei 110° getrocknet werden.

0,116 g gaben 0,3185 g CO_2 und 0,054 g H_2O.

Berechnet für $C_{25}H_{22}O_5$:		Gefunden:
C	74,6	74,88 %
H	5,5	5,2 „

Pikrat. Aus der alkoholischen Lösung obiger Pseudobase mit Pikrinsäure gefällt und aus Eisessig umgelöst, zeigt das Salz rote Nadeln vom Schmp. 289—290°.

0,148 g gaben 8,7 ccm N bei 16° und 768 mm.

Berechnet für $C_{31}H_{25}O_{11}N_3$:		Gefunden:
N	6,8	7,02 %

Dasselbe Pikrat wurde aus dem Perchlorat durch Umsetzen mit Natriumpikrat erhalten.

2-(2-Oxy-4-methoxyphenyl)-4-phenyl-6-(4-methoxyphenyl)-pyridin (XXII)

Die alkoholische Lösung des oben beschriebenen Pyryliumperchlorats wird mit Ammoniak erhitzt, bis die Lösung hellgelb geworden ist. Die beim Erkalten ausfallende Krystallmasse wird aus Alkohol in hellgelben Blättchen vom Schmelzpunkt 145° erhalten.

0,177 g gaben 5,7 ccm N bei 14° und 756 mm.

Berechnet für $C_{25}H_{27}O_3N$:		Gefunden:
N	3,7	3,8 %

Die Verbindung ist unlöslich in heißer verdünnter Natronlauge. Ihre blaßgelbe Lösung in konzentrierter Schwefelsäure zeigt blaugrüne Fluorescenz, die nach einiger Zeit blauer wird.

Perchlorat des 1,4-Diphenyl-2-(2-oxy-4-methoxyphenyl)-6-(4-methoxyphenyl)-pyridiniums (XXIV, R und R_2 = OCH_3, R_1 und R_3 = H)

Das mehrfach erwähnte Pyryliumperchlorat wird in wenig reinem Anilin gelöst und so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis die anfangs tiefrote Farbe der Lösung in gelb übergegangen ist. Alsdann fällt man mit Äther und krystallisiert das ausgefallene gelbbraune Produkt aus überchlorsäurehaltigem Alkohol um. Sechseckige, grünstichig gelbe Blättchen vom Schmp. gegen 210° unter Zersetzung.

0,1224 g verbrauchten 2,2 ccm n/10-$AgNO_3$-Lösung.

Berechnet für $C_{31}H_{26}O_7ClN$:		Gefunden:
Cl	6,3	6,37 %

Pikrat. Das zu obigem Perchlorat gehörende Pikrat kann sowohl aus diesem als auch aus dem entsprechenden Pyryliumpikrat mit Ammoniak erhalten werden.

Es krystallisiert aus Eisessig in tiefgelben Prismen, die bei 256—257° schmelzen.

0,1524 g gaben 10,3 ccm N bei 17° und 756 mm.

Berechnet für $C_{37}H_{28}O_{10}N_4$:		Gefunden:
N	8,14	7,9 %

Aus obigen beiden Salzen kann man die zugehörige Base leicht als rotbraunes, in Alkohol tiefrot lösliches Produkt erhalten, welches aber nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte.

2-(2-Oxy-4-methoxyphenyl)-4-(4-methoxyphenyl)-6-(4-methoxyphenyl)-pyryliumperchlorat (XIV)

Molekulare Mengen von Anisalpäonol und p-Methoxyacetophenon werden in derselben Weise kondensiert, wie es oben bei dem Homologen beschrieben wurde. Das Salz krystallisiert aus Eisessig in feinen, orangestichigroten Nadeln, die bei 290—291° u. Z. schmolzen.

0,1105 g verbrauchten 2,1 ccm n/10-$AgNO_3$-Lösung.

Berechnet für $C_{28}H_{23}O_9Cl$:		Gefunden:
Cl	6,9	6,74 %

2,4,6-Tri-(4-methoxyphenyl)-2-(2-violon) (II, R, R_1 und $R_2 = OCH_3$, $R_3 = H$)

Voranstehendes Perchlorat wird in reinem, trockenem Pyridin gelöst und vorsichtig mit wenig Wasser versetzt. Es fallen dann blaue Nadeln aus, die sich aus absolutem Alkohol umkrystallisieren lassen und dann gegen 240—242° schmelzen (Erweichen schon viel früher).

0,107 g gaben 0,2938 g CO_2 und 0,0535 g H_2O.

Berechnet für $C_{26}H_{22}O_5$:		Gefunden:
C	75,3	74,9 %
H	5,34	5,6 „

Die Anhydrobase löst sich in konzentrierter Schwefelsäure orange mit grünstichig gelber Fluorescenz.

2-(2-Oxy-4-methoxyphenyl)-4-(4-methoxyphenyl)-6-(4-methoxyphenyl)-pyranol (entsprechend XIV)

Wird eine Pyridinlösung des voranstehenden Perchlorats so lange tropfenweise mit Wasser versetzt, bis dieselbe farblos geworden ist und dann erst mit Wasser gefällt, so erhält man aus Alkohol umgelöst gelbstichige Blättchen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei raschem Erhitzen bis 146°, ist aber unscharf, da schon vorher unter Wasserverlust Blaufärbung eintreten kann, besonders bei langsamem Erhitzen. Bei raschem Erwärmen tritt die Bläuung manchmal erst gegen 160° auf.

0,1039 g gaben 0,2727 g CO_2 und 0,0584 g H_2O.

Berechnet für $C_{26}H_{24}O_6$:		Gefunden:
C	72,19	71,6 %
H	5,59	6,29 „

Pikrat. Aus obiger Pseudobase mit Pikrinsäure erhalten und aus Eisessig umkrystallisiert, bildet das Salz rote Nadeln, die bei 277—278° u. Z. schmelzen.

0,1388 g gaben 7,8 ccm N bei 23° und 756 mm.

Berechnet für $C_{32}H_{25}O_{12}N_3$:		Gefunden:
N	6,5	6,44 %

2-(2-Oxy-4-methoxyphenyl)-4,6-di-(4-methoxylphenyl)-pyridin (XXIII)

Die alkoholische Lösung des entsprechenden Pyryliumperchlorats wird so lange mit Ammoniak erhitzt, bis Gelb-

färbung eingetreten ist. Alsdann fällt man das Pyridin mit Wasser, krystallisiert aus Alkohol um und erhält in heißer verdünnter Natronlauge unlösliche, gelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 156—157°, die sich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe und grünstichig blauer Fluorescenz lösen.

0,1345 g gaben 4,2 ccm N bei 17° und 751 mm.

Berechnet für $C_{26}H_{23}O_4N$:		Gefunden:
N	3,4	3,6 %

1-Phenyl-2-(2-oxy-4-methoxyphenyl)-4,6-di-(4-methoxyphenyl)-pyridiniumpikrat (XXIV, R, R_1 und $R_2 = OCH_3$, $R_3 = H$)

Das entsprechende Pyryliumpikrat wird in reinstem Anilin bis zum Farbumschlag in Gelb erhitzt. Das durch Äther gefällte Salz läßt sich aus Eisessig in braungelben Prismen vom Schmp. 257—258° erhalten.

0,1843 g gaben 12,4 ccm N bei 21° und 735 mm.

Berechnet für $C_{38}H_{30}O_{11}N_4$:		Gefunden:
N	7,8	7,76 %

Perchlorat. Dieses wird aus dem entsprehenden Pryryliumperchlorat mit Ammoniak wie oben erhalten, und krystallisiert aus Alkohol in grünlichgelben Prismen, die bei 160 bis 162° unter Schwarzwerden und Zersetzung schmelzen und sich in konzentrierter Schwefelsäure gelb, aber ohne Fluorescenz lösen.

0,1102 g verbrauchten 1,9 ccm n/10-$AgNO_3$-Lösung.

Berechnet für $C_{32}H_{28}O_8NCl$:		Gefunden:
Cl	6,0	6,1 %

2-(2,4-Dioxyphenyl)-4,6-di-(4-oxyphenyl)-pyryliumchlorid (entsprechend XIV, alle Methoxygruppen sind entmethyliert)

Man erhitzt das entsprechende Methoxyderivat (Violon oder salzsaures Salz) mit rauchender Salzsäure im Rohr einen Tag lang auf 160—170°. Das Rohprodukt kann aus Eisessig umkrystallisiert werden und zeigt sich dann als violettrote Nadeln vom Schmp. 295°. Das Salz löst sich schwer in Wasser, in verdünnter Natronlauge jedoch leicht mit tiefbraunroter Farbe.

Eine mit Natriumacetat versetzte wasserhaltige Pyridinlösung ist intensiv rotstichig violett.

0,1293 g verbrauchten 3,05 ccm n/10-$AgNO_3$-Lösung.

Berechnet für $C_{23}H_{17}O_5Cl$:		Gefunden:
Cl	8,66	8,36 %

2-(2-Oxy-4-methoxyphenyl)-4-(4-methoxyphenyl)-6-phenylpyryliumperchlorat (XII)

Molekulare Mengen Anisalpäonol und Acetophenon werden in der üblichen Weise kondensiert und das Perchlorat, aus Alkohol umkrystallisiert, in orangeroten Krystallen vom Schmelzpunkt 208° erhalten. Die Fluorescenz in konzentrierter Schwefelsäure ist gelbgrün.

0,1295 g verbrauchten 2,7 ccm n/10-$AgNO_3$-Lösung.

Berechnet für $C_{25}H_{21}O_8Cl$:		Gefunden:
Cl	7,3	7,4 %

Pikrat. Dieses wird aus voranstehendem Perchlorat mittels Natriumpikrat in roten, aus viel Eisessig umlösbaren, Nadeln vom Schmp. 275—276° erhalten.

0,1424 g gaben 8,7 ccm N bei 25° und 756 mm.

Berechnet für $C_{31}H_{23}O_{11}N_3$:		Gefunden:
N	6,8	6,98 %

Auf die Isolierung des Violons mußte, schlechter Ausbeuten wegen, verzichtet werden.

2-(2-Oxy-4-methoxyphenyl)-4-(4-methoxyphenyl)-6-phenylpyridin (XXI)

Diese Base wird aus dem entsprechenden Pyryliumsalz mittels Ammoniak erhalten. Sie bildet, aus Alkohol umgelöst, fast farblose, in verdünnter Natronlauge unlösliche Blättchen, die bei 115° schmelzen.

0,1246 g gaben 4,2 ccm N bei 24° und 758 mm.

Berechnet für $C_{25}H_{21}O_3N$:		Gefunden:
N	3,7	3,86 %

1,6-Diphenyl-2-(2-oxy-4-methoxyphenyl)-4-(4-methoxyphenyl)-pyridiniumperchlorat (XXIV, R und R_1 = OCH_3, R_2 und R_3 = H)

Dieses Salz wird aus dem entsprechenden Pyryliumperchlorat durch Erhitzen mit Anilin, wie wiederholt be-

schrieben, erhalten. Das zunächst amorphe gelbe Produkt wird aus Alkohol–Äther in gelben Nadeln vom Schmp. 166 bis 168° erhalten.

0,1432 g verbrauchten 2,5 ccm n/10-$AgNO_3$-Lösung.

Berechnet für $C_{31}H_{26}O_7ClN$:		Gefunden:
Cl	6,3	6,2 %

Pikrat. Dieses wird ebenfalls aus dem entsprechenden Pyryliumpikrat durch Erhitzen mit Anilin erhalten. Aus Eisessig umgelöst erhält man orange Blättchen vom Schmelzpunkt 281—282°.

0,1567 g gaben 11,5 ccm N bei 23° und 759 mm.

Berechnet für $C_{37}H_{28}O_{10}N_4$:		Gefunden:
N	8,15	8,45 %

2,6-Di-(2-oxy-4-methoxyphenyl)-4-(4-methoxyphenyl)-pyryliumperchlorat (XV)

Molekulare Mengen von Anisalpäonol und Päonol werden in der üblichen Weise 2 Tage lang bei 60—70° kondensiert. Das aus Eisessig umgelöste Perchlorat bildet violettstichig rote Nadeln, die bei 245—246° schmelzen.

0,1002 g gaben 0,028 g AgCl.

Berechnet für $C_{26}H_{23}O_{10}Cl$:		Gefunden:
Cl	6,7	6,9 %

4-(4-Methoxyphenyl)-6-(2-oxy-4-methoxyphenyl)-2-(4-methoxy-2-violon)
(II, R, R_1 und R_2 = OCH_3, R_3 = OH)

Die mit Pyridin versetzte alkoholische Lösung des vorhergehenden Perchlorats wird zunächst mit so viel Wasser versetzt, daß die rote Farbe in blauviolett übergeht. Alsdann fällt man mit viel Wasser das Violon in blauvioletten Nadeln aus, die bei 268—270° schmelzen und in Natronlauge, sowie in anderen Lösungsmitteln, unlöslich sind. Würde man die Lösung des Perchlorats sofort mit viel Wasser fällen, so würde die Anhydrobase mit unverändertem Perchlorat verunreinigt sein. Die Base löst sich in konzentrierter Schwefelsäure orangegelb mit gelbgrüner Fluorescenz.

0,1357 g gaben 0,3587 g CO_2 und 0,066 g H_2O.

Berechnet für $C_{26}H_{22}O_6$:		Gefunden:
C	72,55	72,09 %
H	5,15	5,44 „

2,6-Di-(2-oxy-4-methoxyphenyl)-4-(4-methoxyphenyl)-pyranol (entsprechend XV)

Die Pyridinlösung des entsprechenden vorher beschriebenen Pyryliumperchlorats wird vorsichtig mit Wasser versetzt so, daß ohne Ausfällung die blaue Farbe in eine gelbstichig farblose übergegangen ist. Alsdann wird mit viel Wasser versetzt und der Niederschlag aus Alkohol umgelöst. Schmp. 128°.

0,1392 g gaben 0,3533 g CO_2 und 0,0692 g H_2O.

Berechnet für $C_{26}H_{24}O_7$:		Gefunden:
C	69,6	69,24 %
H	5,4	5,56 „

Pikrat. Dieses wird entweder aus eben beschriebener Pseudobase mit Pikrinsäure oder aus dem entsprechenden Perchlorat mit Natriumpikrat erhalten. Es bildet aus Alkohol rote Nadeln, die unscharf gegen 270° unter Zersetzung schmelzen.

0,1252 g gaben 7 ccm N bei 24° und 759 mm.

Berechnet für $C_{32}H_{25}O_{13}N_3$:		Gefunden:
N	6,37	6,4 %

1-Phenyl-2,6-di-(2-oxy-4-methoxyphenyl)-4-(4-methoxyphenyl)-pyridiniumpikrat (XXIV, R, R_1 und R_2 = OCH_3, R_3 = OH)

Dieses Salz wird aus dem entsprechenden Pyryliumpikrat durch Erhitzen mit Anilin erhalten und bildet aus Alkohol umgelöst gelbe Nadeln vom Schmp. 238°.

0,1427 g gaben 9,75 ccm N bei 24° und 759 mm.

Berechnet für $C_{38}H_{30}O_{12}N_4$:		Gefunden:
N	7,63	7,7 %

2,6-Di-(2,4-dioxyphenyl)-4-(4-oxyphenyl)-pyryliumchlorid (entsprechend XV, alle Methoxygruppen sind entmethyliert)

Durch 8 stündiges Erhitzen des entsprechenden Methoxyderivates (Violon oder salzsaures Salz) mit rauchender Salz-

säure im Rohr erhält man rote Nadeln, die aus Eisessig umkrystallisiert bei 272—275° unscharf schmelzen. In Wasser ist das Salz schwer, in verdünnter Natronlauge leicht mit dunkelroter Farbe löslich. Eine mit Natriumacetat versetzte wäßrige Pyridinlösung zeigt tief violette Farbe.

0,1274 g verbrauchten 2,8 ccm n/10-$AgNO_3$-Lösung.

Berechnet für $C_{23}H_{17}O_6Cl$, H_2O		Gefunden:
Cl	8,0	7,8 %

2,6-Diphenyl-4-(4-methoxyphenyl)-pyrylium-perchlorat (XVII)

Aus der Eisessiglösung der von W. Dilthey und R. Taucher[1]) als α,ε-Diphenyl-γ-(p-methoxyphenyl)-α-oxy-ε-oxy-α,γ-pentadien beschriebenen Pseudobase mit Überchlorsäure. Gelbe Nädelchen vom Schmp. 257—259°.

0,1316 g gaben 0,043 g AgCl.

Berechnet für $C_{24}H_{19}O_6Cl$:		Gefunden:
Cl	8,1	8,0 %

2,6-Diphenyl-4-(4-oxyphenyl)-pyrylium-perchlorat (XVI)

Aus dem von W. Dilthey und R. Taucher[2]) beschriebenen 2,6-Diphenyl-4-(p-oxyphenyl)-pyryliumchlorid mit Überchlorsäure. Gelbe Krystalle vom Schmp. 310—312°.

0,1534 g gaben 0,0524 g AgCl.

Berechnet für $C_{23}H_{17}O_6Cl$:		Gefunden:
Cl	8,35	8,45 %

---

[1]) Ber. **53**, 256 (1920).

[2]) A. a. O.

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn

Beitrag zur Kenntnis der Spiro-di-benzopyrane

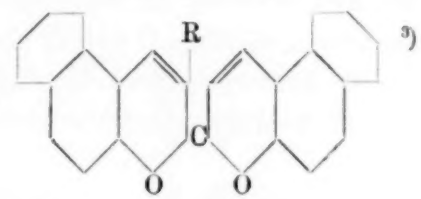
(Heteropolare Kohlenstoffverbindungen. IV[1])

Von

W. Dilthey, C. Berres, E. Hölterhoff und **H. Wübken**

(Eingegangen am 10. August 1926.)

Im letzten Heft der „Berichte" publizieren A. Loewenbein und W. Katz[2]) eine Arbeit über substituierte Spiro-di-benzopyrane, welche eine Reihe von Beobachtungen enthält, die wir ebenfalls gefunden haben. Es handelt sich im wesentlichen um die merkwürdige Tatsache, daß Spiro-di-pyrane der Naphthalinreihe von der Formel I, die im festen Zustande voll-

I 

[3])

kommen farblos sind und sich auch in kalten Lösungsmitteln farblos auflösen, beim Erhitzen tief violettblaue Farbe annehmen, die beim Erkalten wieder verschwindet, beim Erwärmen wieder erscheint usf., so daß aus tieffarbigen Lösungen auch nach wochenlangem Kochen die farblosen Spirane wieder auskrystallisieren.

Als Ursache für dieses Farbigwerden, welches in festem Zustande auch beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen beobachtet werden kann, kommen hauptsächlich drei Momente in

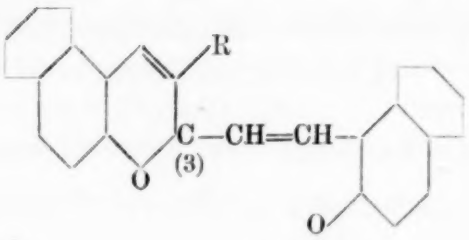
---

[1]) III. Mitteilung: Ber. **59**, 1856 (1926); II. Mitteilung: Dies. Journ. [2] **112**, 299 (1926).

[2]) Ber. **59**, 1377 (1926).

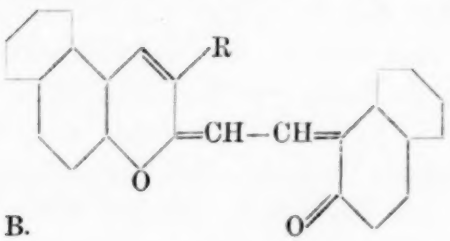
[3]) Das mittlere C-Atom ist beiden Ringen angehörig.

Frage: A. Die Radikaldissoziation, wobei, wenn wir zunächst nur die Aufspaltung eines Ringes in Betracht ziehen, ein Radikal mit dreiwertigem Kohlenstoff und einwertigem Sauerstoff entsteht.



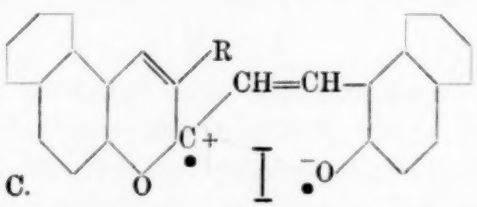
A.

B. Die einseitige Umlagerung in ein o-chinoides System, wie sie Loewenbein und Katz annehmen, und schließlich C. eine ionoide Dissoziation in dem Sinne, daß durch Auftreten eines



B.

elektrischen Gegensatzes zwischen C und O ein intramolekularer Salzzustand mit einem heteropolaren ortig einfach ungesättigten C-Atom und einem ebensolchen O-Atom entsteht.



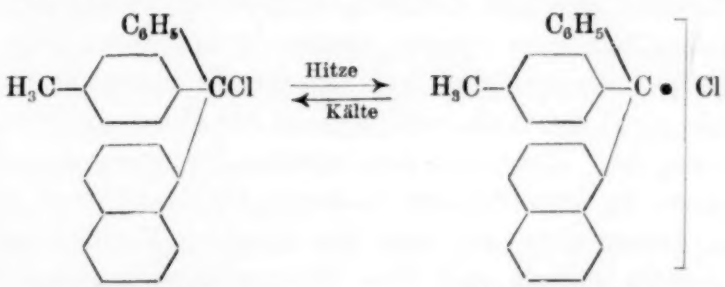
C.

Untersucht haben wir zunächst solche Vertreter der Formel I, in denen R = H, CH_3, C_6H_5 ist, und zunächst festgestellt, daß das Molekulargewicht der Verbindungen in den farblosen und in den blauen Lösungen gleich groß und normal ist. Als Lösungsmittel dienten Benzol für die kryoskopische, Toluol und Chlorbenzol für die ebullioskopische Messung. In diesem fanden wir der obigen Formel entsprechendes Mol-Gewicht, während in Campher und in Phenol abweichende Werte gefunden wurden. In Campher ist das Mol-Gewicht

etwa $^1/_4$ der Formel, obwohl die Substanz sich darin nicht wesentlich zersetzt. Das Mol-Gewicht in Phenol ist derartig, daß auf Salzbildung geschlossen werden könnte. Wir dürfen daher wohl annehmen, daß mit der Farbänderung in ganz indifferenten Lösungsmitteln keine Änderung des Mol-Gewichts verbunden ist.

Übereinstimmend mit den Angaben von Loewenbein und Katz gelang es leicht, die Radikaldissoziation auszuschließen dadurch, daß wir nicht allein feststellten, daß die Farbe auch bei stundenlangem Kochen im Sauerstoffstrom (in Chlorbenzol) unverändert bleibt, sondern daß dies auch beim Kochen im Wasserstoffstrome der Fall ist. Durch die Radikaldissoziation entsteht ja nicht allein ein dreiwertiges C-Atom, sondern auch ein einwertiges Sauerstoffatom, welches Wasserstoff aufnehmen könnte. Es blieb also nur die Frage, ob es sich hier um eine chinoide Umlagerung handeln kann, wie die erwähnten Forscher annehmen, oder ob noch eine andere Ursache in Frage kommt, die unter C. angedeutet ist.

Vor kurzem wurde nämlich nachgewiesen, daß den Naphthalinkern enthaltende Triarylmethylhalogenide, z. B. Phenyltolyl-α-naphthylmethylchlorid, welches sich in kalten Lösungs-



kalt: farblos heiß: violett

mitteln farblos auflöst, beim Erhitzen tief violett wird, eine Erscheinung, die nur auf einem Funktionswechsel des Chloratoms beruhen konnte.[1]) Es wurde als das Einfachste und

[1]) Daß farblose Triarylmethylhalogenide beim Erhitzen farbig werden können, hat bereits Gomberg [Ber. 35, 2404)1902)] beim Triphenylmethylchlorid beobachtet, welches, in Benzonitril erhitzt, gelb und beim Abkühlen wieder heller wird. Dieser Farbwechsel ist zwar nur äußerst schwach und schwierig zu beobachten, zeigt jedoch, daß zu demselben weder Tolyl-, noch Naphthylreste nötig sind. W. D.

Wahrscheinlichste angenommen, daß dieser Funktionswechsel in einer ionoiden Dissoziation bestehe. Ist dies aber richtig — und es liegt kein Grund vor, hieran zu zweifeln —, dann erübrigt sich die Annahme einer chinoiden Umlagerung, die ja, wie man jetzt wohl allgemein erkannt hat, auch zu einem „Salz" führen muß, sondern es genügt vollkommen, das sprunghafte Auftreten der Farbe mit der elektrolytischen Dissoziation in direkte Beziehung zu bringen. In organischen Farbsalzen sind es also durch ionoide Dissoziation auftretende heteropolare C-, N- oder auch S- und O-Atome, die dann als Hauptchromophore angesehen werden müssen, wenn durch die ionogene Abwanderung an dem Zentralatom eine koordinative Lücke entsteht. Heteropolare, ortig ungesättigte C-, N- oder in selteneren Fällen S- und O-Atome sind demnach die Chromophore unserer farbigen Salze und Farbsalze.[1])

Die große Ähnlichkeit der an den Spiro-di-naphthopyranen beobachteten Erscheinungen mit den erwähnten der Triarylmethylhalogenide führte nun zu der Annahme, daß beiden dieselbe Ursache zugrunde liegen könnte, nämlich das Heteropolarwerden einer unpolaren Substanz im Sinne von C mit ortig ungesättigtem C- und O-Atom.

Unsere Versuche befaßten sich daher vornehmlich damit zu prüfen, ob eine Umgruppierung in ein o-chinoides System überhaupt wahrscheinlich ist. Unseres Erachtens ist dies schon deshalb nicht der Fall, weil nur in der Hitze die blaue Farbe beständig ist. Wenn wir den leichten Übergang des farblosen o-Chinons in sein farbiges Isomeres (Willstätter) zum Vergleich heranziehen, so wäre als stabilere Verbiudung gerade das farbige Chinon und eine Rückverwandlung desselben in das farblose, benzoide Isomere nicht zu erwarten. Allerdings kann in vorliegendem Fall die Bildung des sechsgliedrigen Pyranringes den Übergang in die benzoide Form erleichtern.

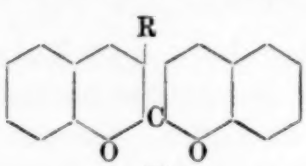
Wir haben nun diejenigen Stoffe festzustellen versucht, welche das Auftreten der blauen Farbe in der Hitze zu hindern

---

[1]) Daß diese Vorstellung auch auf Elemente metallischer Natur übertragbar ist, zeigen die farbigen Salze, die entstehen, wenn Bortriaryl und neuerdings auch Aluminiumtriaryl mit Natriummetall vereinigt werden. Hier sind ortig ungesättigte heteropolare Metallatome die Hauptchromophore. [Vgl. Krause u. Polack, Ber. 59, 1428 (1926).]

geeignet sind. Zu diesen gehören z. B. Phenylhydrazin und Hydroxylamin, also typische Ketonreagenzien. Diese verhindern in konzentrierter Anwendung zwar das Auftreten der Farbe; in verdünnten Lösungen aber, z. B. in Chlorbenzol oder Pyridin, bewirkt Phenylhydrazin zunächst kaum eine Behinderung des Farbauftretens in der Hitze. Erst nach längerem Kochen beobachtet man Einwirkung und schließlich macht die blaue Farbe einer gelbroten Platz. Typisch für Naphthochinone ist dieses Verhalten aber nicht, da diese mit Phenylhydrazin rasch unter Farberscheinung zu reagieren pflegen. Leider können wir nicht sagen, was für Verbindungen mit diesen Ketonreagenzien entstehen. Die Farbe geht aber auch zurück, wenn wir den Lösungen Hydrazobenzol zusetzen, welches kein typisches Reagens auf Ketone ist, und besonders mit Piperidin. Während Ammoniakgas, Anilin, Pyridin, Chinolin in der Kälte farblos, in der Hitze jedoch tief blau lösen, bleibt die Lösung in Piperidin auch in der Hitze nur gelblich, blaue Farbe tritt nicht auf. In einigen Fällen genügt die Anwesenheit von wenig Piperidin in Pyridin, um auch in diesem die Farbe nicht mehr auftreten zu lassen. Auch hier kennen wir das Reaktionsprodukt noch nicht, vermuten aber, daß es sich um ein Additionsprodukt — Piperidinosalz — handelt. Diese Beobachtung veranlaßte W. Dilthey und R. Wizinger[1]), das Verhalten von Piperidin zu eigentlichen Chinonen in bezug auf Farberscheinungen zu untersuchen, wobei sich herausstellte, daß diese mit Piperidin meistens bathochrome, niemals aber hypsochrome Effekte zeigen. Hierdurch wird die Annahme einer chinoiden Umlagerung bei den Spiropyranen weitgehend unwahrscheinlich.

Ein weiteres Argument gegen die chinoide Umlagerung erblicken wir in der Tatsache, daß Spiro-di-benzopyrane des

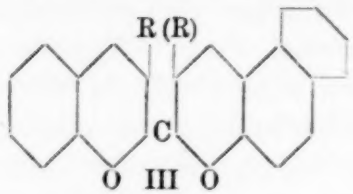


II

R = H, CH_3

[1]) Wird in Heft 8 der Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft erscheinen.

Salicylaldehyds (II) keinerlei Farberscheinung weder beim Schmelzen noch in Lösungsmitteln, vorausgesetzt, daß dieselben neutral sind, zeigen. Man könnte einwenden, daß nur ein Naphthalinrest die chinoide Umlagerung begünstige. Aber gemischte Spiropyrane aus Salicylaldehyd auf der einen und β-Naphthol-α-aldehyd auf der anderen Seite, entsprechend Formel III, in



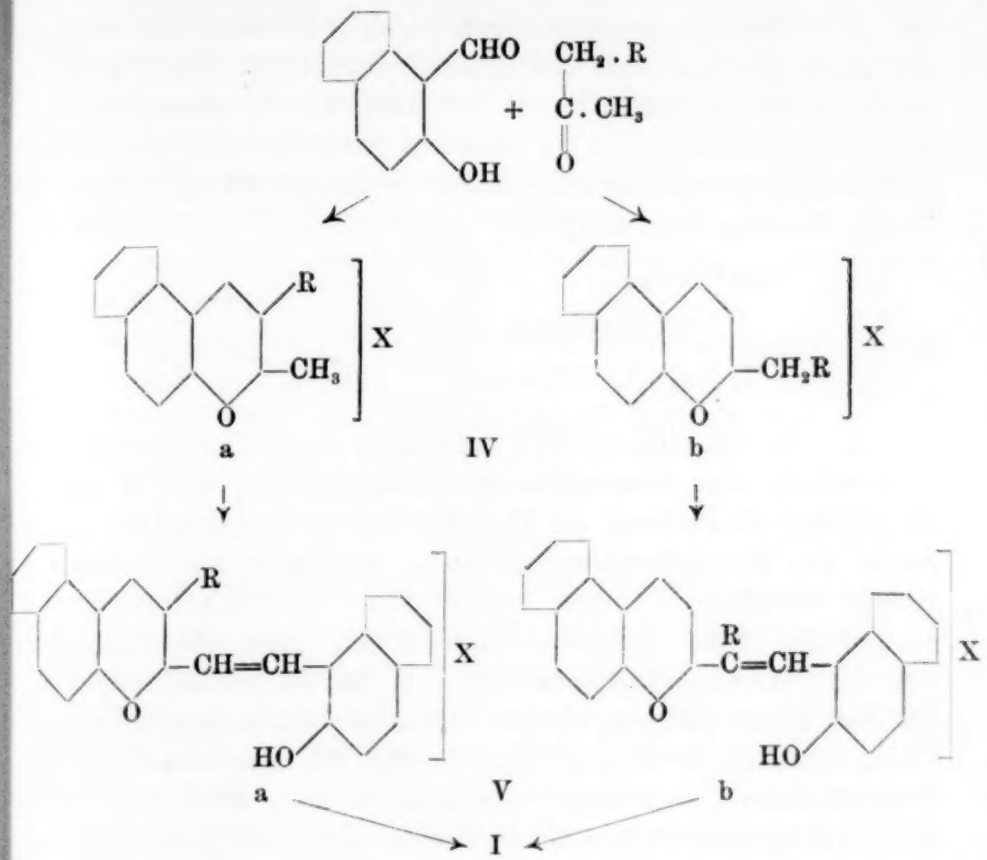
III

welcher R = CH_3, es jedoch nicht feststeht, ob dieses (R) nicht im anderen Pyranring steht, zeigen keinerlei Farbauftreten beim Erhitzen, obwohl hier die Bildung eines o-Naphthochinons möglich ist.

Danach kann das Auftreten der Farbe nicht der Tendenz des Sauerstoffs, in den chinoiden Bindungszustand überzugehen, zugeschrieben werden, sondern es muß die Farbursache bei dem zentralen C-Atom gesucht werden. Dieses könnte durch die Belastung mit zwei Naphthopyranringen gewiß veranlaßt werden, ein O-Atom loszulassen, ist aber die Belastung der Grund hierzu, dann ist nicht einzusehen, weshalb diese Belastung in der Kälte wieder aufgenommen wird. Diese Betrachtungen führen also auch nicht zur Annahme einer chinoiden Umlagerung. Anders dagegen die Vorstellung von einer elektrolytischen Dissoziation. Daß diese durch höhere Temperatur begünstigt, ja erst bewirkt wird, in der Kälte aber wieder in den nichtionoiden Zustand zurückgeht, ist ohne weiteres mit unseren heutigen Anschauungen vereinbar.

Darstellungsmethode der Spiropyrane

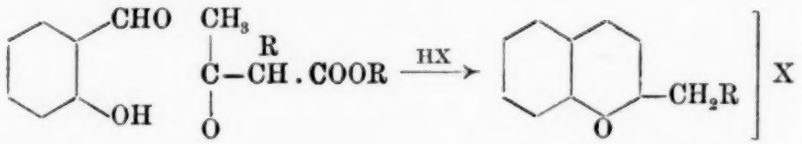
Während Loewenbein und Katz diese Verbindungen durch Kondensation der entsprechenden Aldehyde mit Acetessigesterderivaten darstellen, verwandten wir ganz einfach Aceton und seine Derivate in der Erwartung, daß das primär auftretende α-Methylbenzopyryliumsalz IVa oder b mit einem zweiten Molekül Aldehyd reagieren und in das entsprechende o-Oxystyrylbenzopyryliumsalz Va oder b übergehen würde.



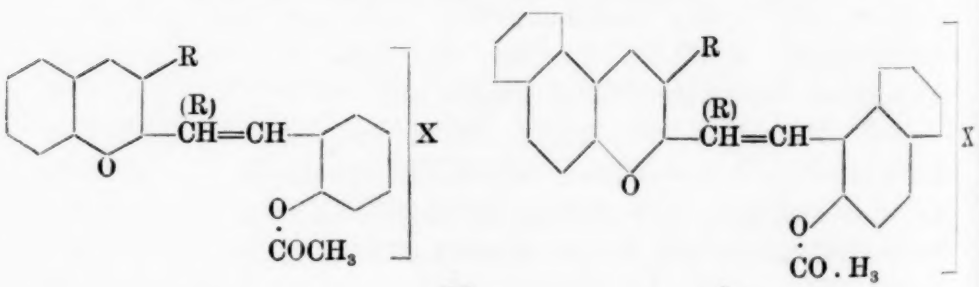
Überraschenderweise geht diese Reaktion, natürlich unter dem Einfluß saurer Kondensationsmittel, so gut, daß sich die Salzstufe IV nur schwierig isolieren läßt, man vielmehr auch bei Anwendung der Komponenten im Verhältnis von 1 : 1 ausschließlich die Salze V erhält. Es ist durch diese Methode nicht ohne weiteres gegeben, ob in den Salzen das R sich im Pyryliumring oder in der Seitenkette befindet. Bei den Spiropyranen I, II fällt diese Konstitutionsfrage, sofern sie aus gleichen Aldehyden bestehen, fort, tritt aber bei unsymmetrischen III, d. h. bei solchen, die sich aus verschiedenen Aldehyden zusammensetzen, wieder auf.

Vielleicht ist es möglich, durch Vergleich der nach der Methode von Loewenbein und Katz erhaltenen Perchlorate mit den unsrigen, zu ermitteln, ob überhaupt verschiedene Salzreihen existieren. Zu diesem Zwecke müßten die Schmelzpunkte dieser Salze genau bestimmt werden, was nicht immer leicht

ist. Die Schmelzpunkte unserer Perchlorate sind von denen der genannten Autoren fast immer verschieden. Für die Ermittlung der Stellung des R ist übrigens die Methode von Loewenstein und Katz doch nicht eindeutig genug, da der Acetessigester auch derartig reagieren kann, daß der Aldehyd in die Methylgruppe eingreift.



Als Kondensationsmittel verwendet man Chlorwasserstoff in Alkohol- oder Eisessiglösung, wobei auffällt, daß in erstgenanntem die Bildung der Di-aldehydsalze begünstigt ist. An Stelle von Halogenwasserstoff kann man aber auch konzentrierte Schwefelsäure oder andere saure Kondensationsmittel verwenden. Mit Chlorwasserstoff erhält man ein Chlorid, welches zwei Chloratome enthält. Da bei der Salzbildung die Öffnung eines Ringes, die zu einem Styrylbenzopyryliumsalz führt, ohne weiteres gegeben ist, war die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß durch ein zweites Mol. HCl auch der andere Ring sich öffne und ein Dichlorid eines Dibenzalacetonderivates entstünde. Daß dies jedoch nicht der Fall ist, ergab sich daraus, daß die Perchlorate nur ein Säureäquivalent besitzen, und die salzsauren Salze den Eindruck saurer Salze dadurch hervorrufen, daß sie an der Luft, besonders beim Erhitzen, Chlorwasserstoff abgeben. So erklärte es sich auch, weshalb die für zwei Chloratome berechneten Analysenwerte nur selten und mit Vorsicht annähernd zu erreichen waren. Andererseits gelang es auch schwierig, die neutralen Salze zu fassen. Besonders beständig scheinen halbsaure Salze zu sein,



a VI b

d. h. solche, welche auf 1 Mol. neutrales Salz noch $^1/_2$ Mol. Halogenwasserstoff enthalten. Ferner gab die Acetylierung über die Art der Salzbildung Aufschluß. Waren die Salze als Benzopyryliumsalze (VIa und b) zu formulieren, so mußte ein Acetyl aufgenommen werden, während bei doppelter Ringöffnung zwei OH-Gruppen der Acetylierung offen standen. Die Zusammensetzung der acetylierten Salze zeigte, daß die erstgenannte Annahme richtig ist.

Die Badische Anilin- und Sodafabrik war so gütig, uns für diese Untersuchung β-Naphthol-α-aldehyd zur Verfügung zu stellen, wofür wir auch an dieser Stelle unseren besten Dank sagen.

Versuche

Salicylaldehyd und Methyläthylketon Salzsaures Salz

In eine Lösung von 7 g Salicylaldehyd und 2 g Methyläthylketon in 30 ccm Alkohol leitet man Chlorwasserstoff ein. Hierbei tritt nach einiger Zeit tiefrote Lösung ein, aus welcher nach Sättigung $6^1/_2$ g des salzsauren Salzes, welches aus violettroten Krystallen mit Messingglanz besteht, sich abscheiden. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 172°. Dieses Salz ist wahrscheinlich ebenfalls ein halbsaures, da bei einer Analyse 15,7% Cl gefunden wurden, während sich für das neutrale Salz 11,87% und für das halbsaure 16,79% Cl berechnen.

3-Methyl-spiro-dibenzopyran (Formel II, R = CH_3)

Aus voranstehendem salzsauren Salz stellt man die Base durch vorsichtiges Umrühren mit Ammoniak in alkoholischer Lösung her. Die nahezu farblose Base schmilzt nach dem Umlösen aus Methylalkohol bei 80°, während Loewenbein und Katz den Schmelzpunkt aus Ligroin bei 81° fanden.

0,169 g gaben 0,5078 g CO_2 und 0,0858 g H_2O.

Berechnet für $C_{18}H_{14}O_2$:		Gefunden:
C	82,4	82,0 %
H	5,38	5,68 „

Molekulargewichtsbestimmung in Toluol (ebullioskopisch):
0,0924 g Substanz in 16,69 g Toluol: 0,068°.

Berechnet für $C_{18}H_{14}O_2$:		Gefunden:
Mol.-G.	262	259

Dieses Spyropyran löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelbroter Farbe unter schwacher grüner Fluorescenz.

Perchlorat. Aus dem Spiropyran erhält man in Eisessig mit Überchlorsäure dunkelrote Krystalle, die bei 257—258° unter Zersetzung schmelzen (Loewenbein und Katz 243°).

0,1144 g gaben 0,2483 g CO_2 und 0,042 g H_2O.
0,3434 g „ 0,1383 g AgCl.

Berechnet für $C_{18}H_{15}O_6Cl$:		Gefunden:
C	59,57	59,2 %
H	4,17	4,11 „
Cl	9,78	9,96 „

Perchlorat der acetylierten Pseudobase (Formel VIa, R = CH_3)

Kocht man obiges Perchlorat einige Zeit mit Acetanhydrid, so tritt alsbald ein Aufhellen der tiefroten Lösung ein und es scheiden sich braunrote Krystalle von bläulichem Oberflächenglanz ab.

0,2508 g gaben 5,9 ccm $AgNO_3$-Lösung (Faktor 1,0536).

Berechnet für $C_{20}H_{17}O_7Cl$:		Gefunden:
Cl	8,76	8,79 %

β-Naphthol-α-aldehyd und Aceton Salzsaure Salze

In eine alkoholischen Lösung von 2 Mol. Aldehyd und 1 Mol. Aceton leitet man Chlorwasserstoff ein. Schon sehr bald wird die Farbe der Lösung tiefblau. Nach Sättigung und Erkalten erstarrt die Lösung zu einem Brei violettblauer Krystalle, die lebhaft grünen Metallglanz zeigen. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Das Salz wurde mit wenig Äther gewaschen und, obwohl es an der Luft HCl abgab, sofort analysiert.

0,1277 g verbrauchten 4,6 ccm n/10-$AgNO_3$.

Berechnet für $C_{25}H_{17}O_2Cl$, $^1/_2$HCl:		Gefunden:
Cl	13,2	12,77 %

Es liegt also wahrscheinlich ein halbsaures Salz vor.

Neutrales Chlorid (Formel Va oder b)

Dieses halbsaure salzsaure Salz verlor das halbe Molekül HCl nur sehr schwierig, indem es im Exsiccator über ge-

brannten Kalk erst nach mehreren Wochen gewichtskonstant wurde.

0,1063 g verbrauchten 2,8 ccm n/10-$AgNO_3$.

Berechnet für $C_{25}H_{17}O_2Cl$:		Gefunden:
Cl	9,22	9,34 %

Die Lösung in Eisessig ist tiefblau.

Spiro-di-naphthopyran (Formel I, R = H)

Das voranbeschriebene salzsaure Salz wird mit Alkohol und Ammoniak in die farblose Base übergeführt, die nach Umlösen aus Benzol oder Pyridin bei 257° schmilzt, indem sie schon vor dem Schmelzen blaue Farbe annimmt. In zahlreichen nicht sauren Lösungsmitteln, Benzol, Alkohol, Chlor- und Brombenzol, Nitrobenzol, Chloroform, Benzonitril, Pyridin, Toluol usw., löst sie sich in der Hitze mit blauer Farbe, die beim Erkalten wieder zurückgeht. Dieser Farbwechsel kann beliebig oft wiederholt werden. Durch Einleiten von Sauerstoff oder Wasserstoff wird er nicht beeinflußt. Aus den Lösungen krystallisiert immer nur die farblose Form aus. Die Lösung in Äthylenchlorid oder -bromid ist schon in der Kälte schwach blau und wird beim Erhitzen kräftig blau. Die heiße blaue Eisessiglösung des Spiropyrans wird durch Zugabe von Zinkstaub entfärbt. Metallisches Kalium zu einer Benzollösung der Pseudobase gegeben, bringt die Blaufärbung in der Hitze zum Verschwinden, es tritt schmutzig rotgelbe Färbung auf. Auch Hydrazobenzol scheint die Farbe zu beeinflussen.

Piperidin löst gelb, die Farbe ändert sich nicht beim Erhitzen. Geschmolzenes Phenol löst grünstichig blau auch in der Kälte. Die Farbe bleibt beim Verdünnen mit Chlorbenzol, wird jedoch beim Kochen darin intensiv blau, um beim Erkalten wieder hell-grünblau zu werden. In flüssigem Schwefeldioxyd löst sich das Spiropyran sofort mit blauer Farbe. Die blaue Lösung der Base in Chlorbenzol kann 8 Tage ohne Veränderung gekocht werden. Auch hier fällt beim Erkalten das unveränderte Spiropyran wieder aus.

0,1027 g gaben 0,3254 g CO_2 und 0,0448 g H_2O.
0,1251 g „ 0,3945 g CO_2 und 0,0546 g H_2O.

Berechnet für $C_{25}H_{16}O_2$:		Gefunden:	
C	86,17	86,39	86,0 %
H	4,63	4,88	4,85 „

Molekulargewichtsbestimmung. Ebullioskopisch in Toluol.

0,2489 g Substanz in 14,3 g Toluol: Depr. 0,155°.

Berechnet für $C_{25}H_{16}O_2$:	Gefunden:
Mol.-G. 348	357

β-Naphthol-α-aldehyd und Methyläthylketon Salzsaures Salz (Formel Va oder b, R = CH_3)

Zur Darstellung verfährt man, wie üblich, ausgehend von 2 Mol. Aldehyd und 1 Mol. Methyläthylketon. Das ausfallende Chlorid ist ebenfalls ein saures Salz von schmutzig grünlichem Strich mit Metallglanz. Das Rohprodukt wurde kurz mit absolutem Äther gewaschen und erwies sich dann als halbsaures Salz.

0,4517 g verbrauchten 15,9 ccm n/10-$AgNO_3$.

Berechnet für $C_{26}H_{19}O_2Cl$, $^1/_2HCl$:	Gefunden:
Cl 12,76	12,46 %

Ein zweites in ähnlicher Weise zur Gewichtskonstanz gebrauchtes Salz ergab:

0,1751 g verbrauchten 6,1 ccm n/10-$AgNO_3$ = 12,35 % Cl.

Das neutrale Salz ist aus dem halbsauren kaum zu erhalten, denn nach siebentägigem Trocknen über gebrannten Kalk, die letzten 3 Tage bei 20 mm, zeigte eine Analyse noch Chlorgehalt von 11,81 % an.

3-Methyl-spiro-di-naphthopyran (Formel I, R = CH_3)

Aus dem salzsauren Salz mit Ammoniak hergestellt, zeigt das Spiropyran den von Loewenbein und Katz[1]) angegebenen Schmp. 203° unter vorheriger Bläuung. Die Lösungs- und Farbverhältnisse sind im wesentlichen dieselben wie bei voranbeschriebenem Acetonderivat. Der Übergang in die blaue Form geht vielleicht etwas weniger leicht, da hier die kalten Lösungen von Äthylendihalogeniden noch farblos sind. Die Farbe tritt nicht auf mit Piperidin, Hydroxylamin, Phenylhydrazin u. a. Auch hier löst flüssiges Schwefeldioxyd blau. Kocht man die benzolische Lösung bei Gegenwart von Pikrinsäure, so wird

[1]) A. a. O.

die Lösung schmutzig gelb. (Ein Pikrat bildet sich nicht in der Hitze.) Beim Abkühlen fällt blaues, amorphes Pikrat aus.

0,1653 g gaben 0,5211 g CO_2 und 0,0786 g H_2O.

Berechnet für $C_{26}H_{18}O_2$:		Gefunden:
C	86,15	86,0 %
H	5,01	5,32 „

Molekulargewichtsbestimmung (ebullioskopisch in Toluol).
0,2547 g Substanz in 14,78 g Toluol: Depr. 0,156°.

Berechnet für $C_{26}H_{18}O_2$:		Gefunden:
Mol.-G.	362	351

Perchlorat. Dieses wurde aus der Base in Eisessig hergestellt und schmolz nach dem Umkrystallisieren bei 268° unter Zersetzung, während Loewenbein und Katz 320° angeben.

0,1402 g gaben 0,0419 g AgCl.

Berechnet für $C_{26}H_{19}O_6Cl$:		Gefunden:
Cl	7,66	7,39 %

Acetyliertes Perchlorat

Voranstehendes Perchlorat wird in Acetanhydrid, in dem es sich in der Kälte blau löst, gekocht, wobei die Farbe braunviolett umschlägt. Nach dem Erkalten fällt das Salz in violettbraunen Nadeln vom Schmp. 246—248°.

0,237 g gaben 0,0659 g AgCl.

Berechnet für $C_{28}H_{21}O_7Cl$:		Gefunden:
Cl	7,03	6,88 %

Gelbes Perchlorat aus β-Naphthol-α-aldehyd und Methyläthylketon (Formel IVa oder b, R = CH_3)

Zu einer Lösung von 5 g Aldehyd in 75 ccm Methyläthylketon gibt man unter Kühlung 50 ccm konzentrierter Schwefelsäure, versetzt nach einer Stunde mit 5 ccm 70 prozent. Überchlorsäure und hierauf unter Abkühlen mit dem dreifachen Volumen Wasser. Das Perchlorat fällt in rein gelben Nadeln aus, die aus Eisessig oder Alkohol umkrystallisiert den Schmp. 229° aufweisen.

Verfährt man nicht genau nach dieser Vorschrift, so erhält man durch blaues Perchlorat der Dialdehydverbindung mehr oder weniger verunreinigte Produkte, die man aber dadurch

reinigen kann, daß man sie aus verdünnter Salzsäure, die etwas Überchlorsäure enthält, umkrystallisiert. Das blaue Perchlorat löst sich nicht in der Salzsäure.

0,2588 g gaben 0,118 g AgCl.

Berechnet für $C_{15}H_{13}O_5Cl$:		Gefunden:
Cl	11,49	11,28 %

Dieses Salz zeigt in Lösung stark grüngelbe Fluorescenz und ist sehr beständig.

Oxydation des gelben Perchlorats

Eine Eisessigsuspension voranstehenden Perchlorats wird mit so viel 3 prozent. Wasserstoffperoxyd unter Erwärmen auf dem Wasserbad versetzt, bis die Fluorescenz verschwunden und alles in Lösung gegangen ist. Mit Wasser erhält man aus dieser Lösung ein bald krystallinisch erstarrendes Öl, welches nach dem Umlösen aus Ligroin farblose, flache Nadeln vom Schmp. 114° liefert. Das Produkt ist leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, löst sich auch etwas in heißem Wasser.

Dieser Körper wird noch näher untersucht.

Kondensation des gelben Perchlorats mit Salicylaldehyd zum 3-Methyl-spiro-benzo-naphtho-pyran (Formel III, R = CH_3)

Eine alkoholische Suspension (1 Mol.) voranstehenden Perchlorats (Schmp. 229°), welche 1 Mol. Salicylaldehyd enthält, wird mit Chlorwasserstoff gesättigt, wobei die Farbe sich nach Dunkelrot ändert. Der in fast theoretischer Ausbeute abgeschiedene Krystallbrei wird auf die Pseudobase verarbeitet.

Diese krystallisiert aus Alkohol in schwach gelbstichigen Nadeln vom Schmp. 174°. Die Base zeigt beim Erhitzen in Lösung keine Farberscheinung.

6,243 mg gaben 19,406 mg CO_2 und 3,024 mg H_2O.

Berechnet für $C_{22}H_{16}O_2$:		Gefunden:
C	84,6	84,8 %
H	5,1	5,42 „

Das Perchlorat, welches man aus Eisessig erhält, bildet violettrote, grünlich glänzende Nadeln, die bei 290° u. Zers. schmelzen.

0,0545 g gaben 0,0192 g AgCl.

Berechnet für $C_{32}H_{17}O_3Cl$:		Gefunden:
Cl	8,6	8,7 %

β-Naphthol-α-aldehyd und Phenylaceton
3-Phenyl-spiro-dinaphthopyran (Formel I, R = C_6H_5)

2 Mol. β-Naphthol-α-aldehyd und 1 Mol. Phenylaceton werden in Alkohol gelöst und mit HCl-Gas gesättigt. Der blaugrüne Krystallbrei wird nach gründlichem Auswaschen mit Äther mit Alkohol übergossen und mit Ammoniak oder Natronlauge so lange digeriert, bis Entfärbung eingetreten ist. Nach mehrmaligem Umlösen aus Benzol erhält man das Spiropyran in rein weißen Nadeln, die bei 242° schmelzen. Den Angaben von Loewenbein und Katz fügen wir hinzu, daß die violette Farbe ebenfalls auftritt in heißem Chlorbenzol, Nitrobenzol, Pyridin, während Piperidin ein in Kälte und Hitze gleiches Gelb erzeugt. Epichlorhydrin löst in der Kälte farblos, in der Hitze blau, während α, α-Dibromhydrin in der Hitze mehr blaugrünen Farbton aufweist. In flüssigem Schwefeldioxyd tritt zunächst keine, später blaue Lösung ein. Die violette Lösung der Base bleibt in kochendem Chlorbenzol sowohl beim Durchleiten von Sauerstoff, als auch Wasserstoff, unverändert. Aus der Lösung scheidet sich beim Abkühlen die farblose Base wieder ab. In geschmolzenem Phenol löst sich die Base grünblau, die Farbe bleibt beim Verdünnen mit Chlorbenzol zunächst erhalten. Ihre kalte benzolische Lösung läßt mit Pikrinsäure nur eine Grünfärbung erkennen, ein Pikrat fällt jedoch nicht aus.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Spiropyran mit gelbroter Farbe und kräftig grüner Fluorescenz; versetzt man diese Lösung mit verdünntem Alkohol, so wird sie allmählich violett und läßt schließlich einen violetten Niederschlag, wahrscheinlich ein schwefelsaures Salz fallen.

3,73 mg gaben 11,97 mg CO_2 und 1,63 mg H_2O.

Berechnet für $C_{31}H_{20}O_2$:		Gefunden:
C	87,4	87,5 %
H	4,75	4,89 „

Molekulargewichtsbestimmungen.

1. Ebullioskopisch.

a) In Toluol.[1])

0,1275 g Substanz in 16,94 g Toluol: Depr. 0,06°.
Gefunden: Mol.-G. 399.

b) In Chlorbenzol.[1])

0,1931 g Substanz in 20,07 g Chlorbenzol: Depr. 0,091°.

Berechnet für $C_{31}H_{20}O_2$:	Gefunden:
Mol.-G. 424	418

2. Kryoskopisch.

a) In Benzol.

0,2062 g Substanz in 14,66 g Benzol: Depr. 0,178°.
Gefunden: Mol.-G. 403.

b) In Phenol.

0,1556 g Substanz in 17,01 g Phenol: Depr. 0,193°.

Berechnet für $C_{31}H_{20}O_2$:	Gefunden:
Mol.-G. 424	341

Ausgenommen in Phenol zeigt sich also überall das normale Molekulargewicht.

Salzsaure Salze (Formel Va oder b, R = C_6H_5)

a) Analysiert man das bei voranstehender Kondensation erhaltene, aus stark metallisch glänzenden, einen schmutzig grünlichen Strich aufweisende Rohprodukt oder ein aus reiner Spirobase mit Chlorwasserstoff erhaltenes, ebenso aussehendes, aber unscharf schmelzendes Salz, so findet man, wenn man allzu gründliches Auswaschen mit Äther oder Trocknen vermeidet, Chlorwerte, die für ein saures Salz sprechen (ber. für $C_{31}H_{22}O_2Cl_2$ 14,27% Cl, gef. 13,8, 13,7, 13,3, 11,8, 11,6% Cl).

b) Trocknet man dieses saure Salz jedoch, so fallen die Chlorwerte (10,0, 9,4, 8,8% Cl) und erreichen bei Gewichtskonstanz den Wert des einsäurigen Salzes.

0,2053 g gaben 0,067 g AgCl.

Berechnet für $C_{31}H_{21}O_2Cl$:	Gefunden:
Cl 7,7	8,0%

[1]) Die Siedepunktskonstante für Toluol wurde mit Campher zu 31,8, diejenige von Chlorbenzol ebenfalls mit Campher zu 39,55 ermittelt. (Loewenbein gibt für Toluol 32,4 an, Houben, Methoden der organischen Chemie, 3. Aufl., S. 919.)

Mit dem Übergang in das einsäurige Salz ändert sich auch die Farbe nach einem tiefen Violettblau hin. Da ganz dieselben Verhältnisse auch bei den bromwasserstoffsauren Salzen gefunden werden, ergibt sich als Farbe des einsäurigen Salzes ein tiefes Violettblau, für das saure Salz ein gelbgrünstichiger blauer Ton. Letzteres geht beim Lösen in Alkohol, Eisessig usw. in das blaue neutrale Salz über.

Perchlorat (Va oder b, R = C_6H_5)

Auf die Reindarstellung dieses Salzes mußten Loewenbein und Katz verzichten. Dieselbe ist auch nicht einfach, denn das aus farbloser Pseudobase mit Überchlorsäure aus Eisessig gefällte Salz zeigt bereits von 155° ab Schmelzerscheinungen. Nach dem Umlösen aus Eisessig steigt der Schmp. auf 244°, um nach weiterem zweimaligen Umkrystallisieren aus Nitromethan bei 256° konstant zu werden. Dieses Salz bildete stark grün glänzende, derbe Krystalle von blaugrünem Stich, während niedriger schmelzende Produkte mehr blauviolett waren. Diese verschiedenen Farben und Schmelzpunkte beruhen wahrscheinlich darauf, daß der Phenylkern sowohl im Pyryliumkern, als auch in der Seitenkette sitzen kann.

0,3237 g gaben 0,0886 g AgCl.
0,3053 g „ 0,0804 g AgCl.

Berechnet für $C_{31}H_{20}O_2, HClO_4$:		Gefunden:	
Cl	6,76	6,77	6,52 %

Acetyliertes Perchlorat (Formel VIb, R = C_6H_5)

Voranstehendes Perchlorat wird kurze Zeit in Essigsäureanhydrid gekocht, wobei die blaue Farbe der Lösung in Dunkelrot überging. Nach dem Erkalten fielen Nadeln aus, die unscharf bei etwa 195° schmolzen. Auch hier ist zunächst nicht ermittelt, in welcher Stellung OH und C_6H_5 sich zueinander befinden.

0,3133 g gaben 0,0771 g AgCl.

Berechnet für $C_{33}H_{24}O_7Cl$:		Gefunden:
Cl	6,29	6,1 %

Gelbes Perchlorat aus 1 Mol. Aldehyd und 1 Mol. Phenylaceton (Formel IVa oder b, R = C_6H_5)

Läßt man die beiden Komponenten in Alkohol unter dem Einfluß von HCl sich kondensieren, so erhält man ausschließlich blaues Dialdehydsalz. Nimmt man Eisessig als Kondensationsmittel, so kann man nach Abfiltrieren des schwerlöslichen Dialdehydsalzes ein gelbes Perchlorat fällen. Dieses erhält man in guter Ausbeute, wenn man auf 1 Mol. β-Naphthol-α-aldehyd $2^1/_2$ Mol. Phenylaceton zur Anwendung bringt. Das gereinigte krystallinische Perchlorat besitzt rein gelbe Farbe, löst sich in Aceton, Eisessig mit gelber Farbe und kräftig grüner Fluorescenz und schmilzt bei 225—226° unter Blaufärbung vor dem Schmelzpunkt. Meistens erhält man mit mehr oder weniger blauem Salz verunreinigte Produkte, die man am besten mittels heißer konzentrierter Salzsäure trennt, in welcher das blaue Salz unlöslich, das gelbe Perchlorat jedoch unverändert bleibt und beim Erkalten in gelben Nadeln auskrystallisiert.

0,3758 g gaben 0,1494 g AgCl.

Berechnet für $C_{20}H_{15}O_5Cl$:		Gefunden:
Cl	9,57	9,8 %

Versetzt man dieses Perchlorat in Eisessigsuspension mit Wasserstoffsuperoxyd unter leichtem Erwärmen, nicht über 50°, so verschwindet die Fluorescenz und aus der grünlichen Lösung fällt mit Wasser ein farbloses Produkt, welches nach wiederholten Umlösen aus Alkohol bei 144° schmilzt. Die Nadeln lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure orange mit stark grünblauer Fluorescenz, sind aber wenig basisch mehr. In Soda sind sie unlöslich, bei anhaltendem Kochen in Natronlauge gehen nur Spuren in Lösung.

Aus verschiedenen Aldehyden bestehende Spiropyrane

3-Phenyl-spiro-naphtho-benzopyran (Formel III, R = C_6H_5)

Versetzt man voranstehendes Perchlorat (Schmp. 224 bis 225°) in alkoholischer Lösung mit Salicylaldehyd und leitet Chlorwasserstoff ein, so färbt sich die Lösung bald intensiv

violett. Nach dem Erkalten erhält man einen violetten Kristallbrei des salzsauren Salzes, welches man in der üblichen Weise mit Ammoniak in die zugrunde liegende Base überführt. Diese ist schwierig krystallisierbar, bildet jedoch nach längerem Stehen aus Ligroin warzenförmige Krystalle vom Schmp. 147—148°. In neutralen Lösungsmitteln löst sie sich farblos und auch beim Erhitzen tritt keinerlei Farberscheinung auf. In konzentrierter Schwefelsäure hingegen löst sie sich mit roter Farbe und grüner Fluorescenz, welche durch Wasserzusatz nach Violett vertieft wird.

4,929 mg gaben 15,58 mg CO_2 und 2,20 mg H_2O.[1])

Berechnet für $C_{27}H_{18}O_2$:		Gefunden:
C	86,6	86,21 %
H	4,8	4,99 „

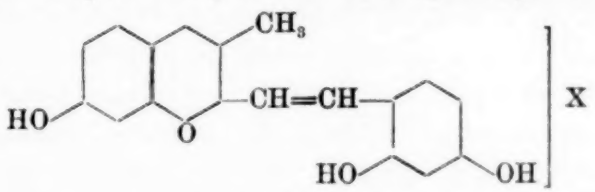
Perchlorat. Dieses stellt man aus der Base dar und bildet violette, grün glänzende Krystalle, die bei 238—240° schmelzen.

0,3431 g gaben 0,109 g AgCl.
0,3218 g „ 0,0986 g AgCl.

Berechnet für $C_{27}H_{19}O_6Cl$:		Gefunden:	
Cl	7,5	7,8	7,6 %

Hier liegt also ein normales Perchlorat vor.

Resorcylaldehyd und Methyläthylketon



In eine Lösung von 8 g Resorcylaldehyd und 2 g Methyläthylketon in 30 ccm Alkohol leitet man Chlorwasserstoff bis zur Sättigung ein, wobei die farblose Lösung alsbald in tiefes Violettblau übergeht. Nach kurzer Zeit erstarrt die Lösung zu einem Brei grünglänzender dunkler Krystalle, deren Schmelzpunkt sehr hoch liegt. Das Salz löst sich in Wasser mit violettroter, in Alkalien mit tiefblauer Farbe. Seine Ausbeute entspricht etwa der Menge des angewandten Aldehyds.

[1]) Mikroanalyse der Feinchemie Tübingen.

In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich gelbrot mit dunkeloranger Fluorescenz.

0,3104 g gaben 0,1298 g AgCl.

Berechnet für $C_{18}H_{15}O_4Cl$:		Gefunden:
Cl	10,7	10,34 %

Perchlorat. Aus der konzentrierten Eisessiglösung voranbeschriebenen Chlorids erhält man mit Überchlorsäure ein tiefviolettes Perchlorat.

0,2324 g gaben 0,0828 g AgCl.

Berechnet für $C_{18}H_{15}O_8Cl$:		Gefunden:
Cl	8,99	8,8 %

Perchlorat der acetylierten Pseudobase

Wird soeben genanntes Perchlorat kurze Zeit in Essigsäureanhydrid gekocht, so wird die Farbe alsbald heller und es scheiden sich aus der Lösung feine braune Nadeln, die nach dem Umlösen aus Acetanhydrid bei 206—207° schmelzen. Der Analyse nach sind drei Acetylgruppen aufgenommen.

0,2572 g gaben 0,07 g AgCl.

Berechnet für $C_{24}H_{21}O_{11}Cl$:		Gefunden:
Cl	6,8	6,7 %

Aus diesem Salz läßt sich eine farblose Pseudobase gewinnen, welche noch bearbeitet wird.

Mitteilungen aus dem pharm.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule Braunschweig

Über den Einfluß des o-ständigen Methoxyls in β-Arylsulfon-o-methoxychinaldinderivaten bei Additions- und Kondensationsreaktionen und über das Verhalten der Ausgangs- und Kondensationsprodukte gegen nascierenden Wasserstoff

Von

J. Tröger und **C. Pape**

(Eingegangen am 17. August 1926)

Daß die Methoxylgruppe in β-Arylsulfon-o-methoxychinaldinderivaten bei vielen Umsetzungen einen mehr oder minder hemmenden Einfluß ausübt, ja in gewissen Fällen eine Reaktion ganz ausschließen kann, ist durch mehrere, gleichzeitig im hiesigen Institut ausgeführte Untersuchungen erkannt worden. In der vorliegenden Arbeit, die sich mit der Darstellung der bisher noch unbekannten β-Benzol-, β(p)-Toluol-, β(p)-Phenetol- und β(β)-Naphthalinsulfon-o-methoxychinaldine befaßt, ist besonders das Verhalten dieser Produkte gegen Halogenalkyl, Aldehyde und Phthalsäureanhydrid zum Gegenstand der Untersuchung gemacht worden. Sie steht im engen Zusammenhang mit einer zu gleicher Zeit im hiesigen Institute ausgeführten Arbeit, die das gleiche Ziel verfolgt, sich auf andere Vertreter erstreckt und über die später berichtet wird. Während bei diesen β-Arylsulfon-o-methoxychinaldinen die Salzbildung leicht gelingt, war die Anlagerung von Halogenalkyl nicht durchzuführen. Da, wie aus den Arbeiten von J. Tröger und W. Menzel[1]) sowie J. Tröger und A. Ungar[2]) und auch aus dem experimentellen Teile dieser Arbeit zu ersehen ist, die β-Arylsulfonchinaldine zur Jodmethylatbildung fähig sind, so ist das Ausbleiben dieser Reaktion bei den o-Methoxy-

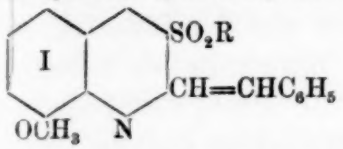
[1]) Dies. Journ. [2] **103**, 188 (1921). [2]) Daselbst [2] **112**, 243 (1926).

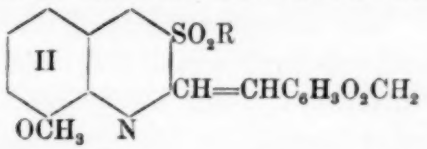
derivaten genannter Chinaldine sicher eine Folge des o-ständigen OCH_3. Ebenso in gewissem Sinne hemmend macht sich diese Gruppe bei Kondensationsreaktionen bemerkbar. Wie gleichfalls aus den angeführten Arbeiten zu entnehmen ist, sind die β-Arylsulfonchinaldine sowohl mit Aldehyden als auch mit Phthalsäureanhydrid zu kondensieren. Mit letzterem reagieren nun aber β-Arylsulfon-o-methoxychinaldine gar nicht und mit Aldehyden läßt sich eine Umsetzung nur dann erzwingen, wenn man in einem evakuierten Rohr die Komponenten aufeinander einwirken läßt und durch Anschluß des Rohres an einen geeigneten Vakuumapparat für zeitweise Entfernung des abgespaltenen Wassers Sorge trägt. Arbeitet man ohne verminderten Druck, so bleibt bei ungenügender Temperatur die Reaktion aus oder bei Erhöhung der Temperatur erfolgt Zersetzung der Komponenten. Als Ausgangsmaterial dienten einerseits Arylsulfonacetone $RSO_2CH_2COCH_3$, die schon bekannt sind und aus Monochloraceton und sulfinsaurem Salz bereitet wurden, andererseits der 2. Amino-3-methoxybenzaldehyd, der nach J. Tröger und E. Dunker[1]) dargestellt war. Nach der Friedländerschen Chinolinsynthese wurde genannter Aldehyd mit den Arylsulfonacetonen zu den gut krystallisierenden β-Arylsulfon-o-methoxychinaldinen umgesetzt. Von den Salzen dieser Basen sind die Chlorhydrate, Nitrate und sauren Sulfate bereitet und auf ihre Hitzebeständigkeit geprüft worden. Am hitzebeständigsten sind die Sulfate, die bei 130° keine Zersetzung im trockenen Zustande erfahren, dafür sind sie aber wieder hydrolytisch leicht spaltbar, so daß man sie nur durch Lösen in warmer konzentrierter Schwefelsäure und nachträgliches Zufügen von verdünnter Schwefelsäure krystallisiert und rein erhalten kann. Chlorhydrate und Nitrate verlieren schon bei 105° einen Teil der angelagerten Säure und bei 130° zeigen die Nitrate meist eine tiefergreifende Zersetzung unter Verlust aller Säure. Mit Benzaldehyd und Piperonal sind gut krystallisierende Kondensationsprodukte von nachstehenden Formeln (I und II) erhalten worden. Diese Stilbazolbasen sind zur Salzbildung noch fähig und geben mit alkoholischer Salzsäure mehr oder weniger beständige Salze.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **111**, 207 (1925).

Bei den Benzaldehydverbindungen sind diese Salze sehr leicht hydrolytisch spaltbar, so daß man die freie Base schon beim





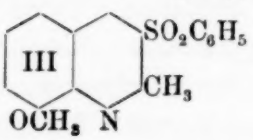
Verdünnen der alkoholisch salzsauren Lösung mit Wasser erhält. Bei den Piperonalverbindungen zeichnen sich die Chlorhydrate durch ihre blutrote Farbe aus, zwei sind gallertartig, zwei schön krystallinische Verbindungen, aus denen die freien Basen erst durch Digestion mit Alkali in der Wärme zu gewinnen sind. Sowohl die β-Arylsulfon-o-methoxychinaldine als auch deren Aldehydkondensationsprodukte spalten bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure den RSO_2-Rest als RSH ab. Das Thiophenolderivat ließ sich in allen Fällen aus saurer Lösung mit Wasserdampf abblasen. Seine Menge wurde quantitativ bestimmt, indem man das Thiophenolderivat mittels Jod in alkalischer Lösung zum entsprechenden Disulfid oxydiert und dieses zur Wägung bringt. Entgegen den Literaturangaben erwies sich β-Thionaphthol mit Wasserdampf relativ leicht flüchtig. Bei den Reduktionsversuchen konnte bei den β-Arylsulfon-o-methoxychinaldinen neben den Thiophenolderivaten als zweites Spaltungsprodukt das bereits bekannte Tetrahydro-o-methoxychinaldin isoliert und durch das von O. Doebner und W. v. Miller[1]) beschriebene Chlorhydrat sowie durch seine noch unbekannte Benzoylverbindung identifiziert werden. In diesem Hydrierungsprodukte handelte es sich, wie vorauszusehen war, um ein Py-Tetrahydroprodukt, wie auf dem von J. v. Braun, W. Gmelin und A. Schultheiss[2]) zu diesem Zwecke vorgeschlagenen Wege nachgewiesen werden konnte. Bei den Aldehydkondensationsprodukten gelang die Isolierung des basischen Hydrierungsproduktes nicht. Als das Benzal-o-methoxychinaldin synthetisch aufgebaut und mit Zinn und Salzsäure reduziert wurde, gelang die Isolierung des Hydrierungsproduktes ebenfalls nicht, während eine Dihydrierung des Benzal-o-methoxychinaldins an der C-Brücke mit Palladiumtierkohle und Wasserstoff erreicht werden konnte.

[1]) Ber. 17, 1705 (1884). [2]) Ber. 56, 1338 (1923).

Experimenteller Teil

Als Ausgangsmaterial diente der aus der Industrie stammende m-Oxybenzaldehyd. Die Überführung in den m-Methoxybenzaldehyd (Sdp. 230°) geschah mit Methylsulfat in alkalischer Lösung, die Nitrierung des Methyläthers und die Trennung der isomeren Mononitro-m-methoxybenzaldehyde erfolgte nach Rieche[1]) und die Reduktion des bei 102° schmelzenden 2-Nitro-3-methoxybenzaldehyds zu dem entsprechenden öligen 2-Amino-3-methoxybenzaldehyd nach J. Tröger und E. Dunker.[2]) Die zur Umsetzung mit diesem Aminoaldehyd benutzten Arylsulfonacetone wurden aus Monochloraceton und sulfinsauren Salzen gewonnen.

β-Benzolsulfon-o-methoxychinaldin (2-Methyl-3-benzolsulfon-8-methoxychinaldin, $C_{17}H_{15}NO_3S$ (Formel III),



scheidet sich nach mehrstündigem Erhitzen einer alkoholischen mit einigen Tropfen Natronlauge versetzten Lösung von 2-Amino-3-methoxybenzaldehyd und Benzolsulfonaceton bei Wasserbadtemperatur schon krystallinisch ab und wurde nach dem Erkalten der Flüssigkeit gesammelt und nochmals aus Alkohol unter Zusatz von etwas Tierkohle umkrystallisiert. Es bildet weiße, bei 180° schmelzende Nadeln, die in Alkohol und Eisessig leicht, in Äther schwer und in Wasser nur wenig löslich sind.

I. 0,1269 g gaben 0,3035 g CO_2 und 0,0551 g H_2O.
II. 0,2024 g „ 8,1 ccm N bei 19° und 752 mm.
III. 0,1150 g „ 0,0850 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.	III.	
C	65,18	65,23	—	—	%
H	4,79	4,82	—	—	„
N	4,47	—	4,64	—	„
S	10,23	—	—	10,15	„

[1]) Ber. 22, 2347 (1889).
[2]) Dies. Journ. [2] 111, 207 (1925).

β(p)-Toluolsulfon-o-methoxychinaldin, $C_{18}H_{17}NO_3S$, wird analog der Benzolverbindung mittels p-Toluolsulfonaceton bereitet. Auch bei diesem Versuche begann die Ausscheidung des krystallinischen Reaktionsproduktes bereits nach mehrstündigem Erhitzen bei Wasserbadtemperatur. Das nach dem Erkalten der alkoholischen Flüssigkeit gesammelte und durch Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle gereinigte Produkt bildet feine weiße, bei 178° schmelzende Nadeln von ähnlichen Löslichkeitsverhältnissen wie die Benzolverbindung, nur in Wasser erweist es sich als unlöslich.

I. 0,1002 g gaben 0,2422 g CO_2 und 0,0512 g H_2O.
II. 0,0759 g „ 2,8 ccm N bei 19° und 769 mm.
III. 0,1016 g „ 0,0715 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.	III.	
C	66,05	65,92	—	—	%
H	5,20	5,67	—	—	„
N	4,28	—	4,36	—	„
S	9,78	—	—	9,67	„

β(p)-Phenetolsulfon-o-methoxychinaldin, $C_{19}H_{19}NO_4S = C_9H_4N(CH_3)(SO_2C_6H_4OC_2H_5)(OCH_3)$ (2,3,8), aus p-Phenetolsulfonaceton und Aminoaldehyd in konzentrierter alkoholischer, etwas alkalisch gehaltener Lösung gewonnen. Damit das Produkt sich abscheiden kann, darf man die Ausgangsmaterialien in nicht zu viel Alkohol lösen. Die Reinigung geschah analog den früheren Versuchen und führte zu gelblichweißen, tetraedrischen Krystallen, die bei 157° schmolzen, in Alkohol und Eisessig leicht löslich, in Äther schwer und in Wasser unlöslich sind.

I. 0,1076 g gaben 0,2511 g CO_2 und 0,0525 g H_2O.
II. 0,1026 g „ 0,0675 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.	
C	63,86	63,67	—	%
H	5,32	5,46	—	„
S	8,96	—	9,03	„

Da bei Bereitung des β-Naphthalinsulfonacetons, das zur Gewinnung des nächsten Chinaldinderivates dienen sollte, sich hinsichtlich des Schmelzpunktes ein Widerspruch mit den An-

gaben von J. Tröger und F. Bolm[1]) ergab, so wurde sowohl das zur Darstellung dieses Ketons erforderliche sulfinsaure Salz als auch das Keton selbst durch die Analyse auf Reinheit geprüft. Das aus β-Naphthalinsulfonchlorid bereitete β-naphthalinsulfinsaure Natrium erwies sich als rein, es wurden 10,71% Na gefunden, während dieses Salz 10,74% Na verlangt.

Das β-Naphthalinsulfonaceton, $C_{10}H_7SO_2CH_2COCH_3$, erwies sich gleichfalls als analysenrein, zeigte aber nicht den von genannten Autoren angegebenen Schmp. 130°, sondern schmolz bei 120°. Da der Versuch oft wiederholt und das Keton mehrmals umkrystallisiert wurde, so scheint entweder in der zitierten Arbeit ein Druckfehler vorzuliegen oder das zur Gewinnung des sulfinsauren Salzes erforderliche β-Naphthalinsulfochlorid ist von verschiedener Reinheit gewesen.

Die Analysen des bei 120° schmelzenden β-Naphthalinsulfonacetons lieferten folgende Werte:

I. 0,1282 g gaben 0,2958 g CO_2 und 0,0590 g H_2O.
II. 0,1700 g „ 0,3913 g CO_2 „ 0,0696 g H_2O.
III. 0,1426 g „ 0,1360 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.	III.	
C	62,90	62,92	62,79	—	%
H	4,84	5,11	4,58	—	„
S	12,9	—	—	13,1	„

β(β)-Naphthalinsulfon-o-methoxychinaldin, $C_{21}H_{17}NSO_3 = C_9H_4N(CH_3)(SO_2C_{10}H_7)(OCH_3)$ (2,3,8). Auch bei Darstellung dieses Produktes empfiehlt es sich, den Aminoaldehyd und das β-Naphthalinsulfonaceton, in möglichst wenig Alkohol gelöst, nach Zusatz einiger Tropfen Natronlauge zu erhitzen. Nach mehrstündigem Erhitzen bei Wasserbadtemperatur schied sich das Chinaldinderivat krystallinisch ab und wurde in der üblichen Weise gereinigt. Es bildet aus Alkohol weiße, bei 190° schmelzende Nadelbüschel und erweist sich, hinsichtlich Löslichkeit, den früheren Verbindungen analog.

I. 0,1410 g gaben 0,3585 g CO_2 und 0,0594 g H_2O.
II. 0,1252 g „ 4,1 ccm N bei 20° und 763 mm.
III. 0,0890 g „ 0,0581 g $BaSO_4$.

[1]) Dies. Journ. [2] 55, 398 (1897).

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.	III.	
C	69,42	69,37	—	—	%
H	4,68	4,71	—	—	„
N	3,86	—	3,84	—	„
S	8,82	—	—	8,96	„

Durch die nachstehend angeführten Salze wird der basische Charakter der Chinaldinderivate bewiesen. Derselbe ist nicht sehr stark ausgeprägt, so daß die Bereitung der Sulfate nur mit ziemlich starker Säure möglich ist.

Chlorhydrat des β-Benzolsulfon-o-methoxychinaldins, $C_{17}H_{15}NSO_3.HCl$. Löst man die Chinaldinbase in 15 prozentiger Salzsäure, verdünnt mit Wasser und bringt die entstandene Fällung durch Erhitzen wieder in Lösung, so scheidet sich das Salz beim Erkalten der Lösung in Form kleiner gelblichweißer Nadeln aus.

0,1246 g gaben 0,0499 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	10,15	9,91 %

Bei 105° verliert dieses Salz 6,32%, bei 130° sogar 8,78% an Gewicht, es wird also nahezu alle angelagerte Salzsäure bei der höheren Temperatur wieder abgespalten.

Chlorhydrat des β(p)-Toluolsulfon-o-methoxychinaldins, $C_{18}H_{17}NSO_3.HCl$, aus 15 prozent. alkoholischer Salzsäure in kleinen gelblichweißen Nadeln erhalten.

0,1186 g gaben 0,0461 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	9,75	9,62 %

Das Salz verliert bei 105° 1,85%, bei 130° 8,03% an Gewicht.

Chlorhydrat des β(p)-Phenetolsulfon-o-methoxychinaldins, $C_{19}H_{19}NSO_4.HCl$, aus einer Lösung in 10 prozent. Salzsäure in weißgelblichen Nadelbüscheln erhalten.

0,0982 g gaben 0,0367 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	9,02	9,25 %

Bei 105° verlor das Salz 3,86%, bei 130° sogar 11,38% an Gewicht, es war somit nicht bloß die angelagerte Salzsäure abgespalten, sondern auch eine weitergehende Zersetzung erfolgt.

Chlorhydrat des $\beta(\beta)$-Naphthalinsulfon-o-methoxychinaldins, $C_{21}H_{17}NSO_3.HCl$, mittels 15 prozent. alkoholischer Salzsäure erhalten, bildet es gelblichweiße Nadelbüschel.

0,0878 g gaben 0,0319 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	8,87	8,98 %

Bei 105° war das Salz beständig, bei 130° hingegen hatte es 9,80% an Gewicht verloren.

Noch weniger hitzebeständig erwiesen sich die Nitrate, die durchweg eine tiefergreifende Zersetzung erfahren.

Nitrat des β-Benzolsulfon-o-methoxychinaldins, $C_{17}H_{15}NSO_3.HNO_3$, dasselbe scheidet sich aus einer heißen Lösung der Base in 5 prozent. Salpetersäure beim Erkalten in schwach gelblich gefärbten Nadeln ab.

0,0937 g gaben 6,4 ccm N bei 22° und 755 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	7,45	7,85 %

Das Salz verlor 9,8% bei 105° und 15,07% bei 130° Gewicht.

Nitrat des β(p)-Toluolsulfon-o-methoxychinaldins, $C_{18}H_{17}NSO_3.HNO_3$, aus heißer 5 prozent. Salpetersäure, beim Erkalten der Lösung abgeschieden, bildet es gelblichweiße Nadeln.

0,1139 g gaben 7,5 ccm N bei 19° und 753 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	7,18	7,63 %

Das Salz verlor bei 105° 5,27%, bei 130° 19,78% an Gewicht.

Nitrat des β(p)-Phenetolsulfon-o-methoxychinaldins, $C_{19}H_{19}NSO_4.HNO_3$, aus 10 prozent. Salzsäure in schwach gelb gefärbten filzigen Nadeln erhalten.

0,1472 g gaben 8,8 ccm N bei 20° und 757 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	6,66	6,94 %

Das Salz verlor 3,79% bei 105° und 18,82% bei 130° an Gewicht.

Nitrat des $\beta(\beta)$-Naphthalinsulfon-o-methoxychinaldins, $C_{21}H_{17}NSO_3.HNO_3$, aus 10 prozent. Salpetersäure in kleinen, schwach gelblichen, filzigen Nadeln erhalten.

0,1372 g gaben 7,9 ccm N bei 23° und 769 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	6,57	6,72 %

Bei 105° betrug der Gewichtsverlust 4,42%, bei 130° unter Braunfärbung des Rückstandes 16,59%.

Im Gegensatz zu den Chlorhydraten und Nitraten sind die Sulfate bei 130° hitzebeständig. Sie werden allerdings leicht hydrolytisch gespalten, lassen sich daher nur mit starker Säure bereiten.

Saures Sulfat des β-Benzolsulfon-o-methoxychinaldins, $C_{17}H_{17}NSO_3.H_2SO_4$. Dieses Salz erhält man, wenn man die Base in konzentrierter Schwefelsäure in der Wärme löst und dann dieser Lösung verdünnte Schwefelsäure zugibt. Hierbei scheiden sich weiße, nadelförmige Krystalle ab, die man nach dem Sammeln erst auf der Tonplatte, dann im Exsiccator trocknet. Durch Digestion mit wäßrigem Ammoniak kann man dem Salz die angelagerte Säure entziehen, man kommt zur Base zurück, ein Zeichen, daß die starke Säure nicht sulfurierend gewirkt hat. Nach dem Ansäuern der ammoniakalischen Digestion kann man mit Chlorbarium die Schwefelsäure fällen.

0,1058 g gaben 0,0607 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
Angelagerte H_2SO_4	23,87	24,10 %

Saures Sulfat des β(p)-Toluolsulfon-o-methoxychinaldins, $C_{18}H_{17}NSO_3.H_2SO_4$, wird analog dem vorigen Sulfat in Form weißer, nadelförmiger Krystalle erhalten.

0,0914 g gaben 0,0506 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
Angelagerte H_2SO_4	23,06	23,26 %

Saures Sulfat des β(p)-Phenetolsulfon-o-methoxychinaldins, $C_{19}H_{19}NSO_4.H_2SO_4$, scheidet sich, analog den früheren Salzen bereitet, beim längeren Stehen in Form weißer Nadeln ab.

0,0892 g gaben 0,0461 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
Angelagerte H_2SO_4	21,54	21,71 %

Saures Sulfat des $\beta(\beta)$-Naphthalinsulfon-o-methoxychinaldins, $C_{21}H_{17}NSO_3.H_2SO_4$, weiße, nadelförmige Krystalle.

0,0794 g gaben 0,0404 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
Angelagerte H_2SO_4	21,26	21,37 %

Versuche zur Gewinnung von Jodmethylaten aus den β-Arylsulfon-o-methoxychinaldinen. Alle Versuche, welche die Darstellung dieser Additionsprodukte bezweckten, gaben immer nur die unveränderte Chinaldinbase zurück. Die Versuche sind im Druckrohr bei 100°, 140° und 160° ausgeführt, das Ergebnis war immer ein negatives, selbst wenn die Erhitzungszeit besonders lang ausgedehnt war. Daß in diesem sowie in einem analogen, gleichfalls im hiesigen Institute experimentell geprüften Falle das Ausbleiben der Jodmethylatbildung eine Folge der Anwesenheit der o-ständigen OCH_3-Gruppe sein dürfte, kann man daraus schließen, daß alle analogen β-Arylsulfonchinaldine ohne (OCH_3) gut krystallisierende Jodmethylate geben. Da von diesen Vertretern dasjenige des $\beta(\beta)$-Naphthalinsulfonchinaldins noch nicht bekannt war, so ist dieses noch dargestellt worden.

Jodmethylat des $\beta(\beta)$-Naphthalinsulfonchinaldins, $C_{21}H_{18}NSO_2J$. Diese Verbindung entsteht, wenn man die Chinaldinbase mit Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung im Rohr einige Stunden im Wasserbade erhitzt. Es bildet kleine goldgelbe, bei 135° schmelzende Nädelchen.

0,0958 g gaben 0,0478 g AgJ.

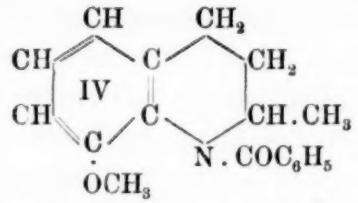
	Berechnet:	Gefunden:
J	26,74	26,97 %

Reduktion des β-Benzolsulfon-o-methoxychinaldins mit Zinn und Salzsäure. Analog früheren Reduktionsversuchen wurde die Base (0,5 g) in etwa 20 ccm rauchender Salzsäure gelöst und nach Zugabe von 30 ccm konzentrierter Salzsäure und einer hinreichenden Menge eines blattähnlichen, sehr reaktionsfähigen Handelszinns das Ganze über freier Flamme unter gleichzeitigem Einleiten von Wasserdampf erhitzt. Bei den angegebenen Mengen war nach etwa 40 Min. ein Destillat (etwa 600 ccm) übergegangen, welches Thiophenol

teils gelöst, teils suspendiert enthielt. Zur Identifizierung und quantitativen Bestimmung des Thiophenols wurde dasselbe in Phenyldisulfid verwandelt und als solches im Goochtiegel gesammelt und gewogen. Zu diesem Zwecke äthert man das Destillat aus, schüttelt die ätherische Lösung mit 10 prozent. Natronlauge und oxydiert durch Eintragen von festem Jod in die alkalische Lösung das Thiophenol zum Disulfid. Letzteres scheidet sich nach dem Verdünnen der alkalischen Lösung mit Wasser und mehrtägigem Stehen krystallinisch ab, wird filtriert, ausgewaschen und getrocknet. Die Ausbeute betrug 85% der Theorie. Nach dem Wägen wurde die Reinheit des Disulfides durch den Schmp. 60—61° kontrolliert. Macht man nun, nachdem alles durch die Reduktion aus dem $SO_2C_6H_5$ entstandene C_6H_5SH aus saurer Lösung mittels Wasserdampf abgeblasen ist, den sauren Destillationsrückstand mit Alkali alkalisch und destilliert von neuem mit Wasserdampf, so geht als zweites Spaltungsprodukt das Tetrahydro-o-methoxychinaldin als gelbliches Öl über. Dieses von O. Doebner und W. v. Miller[1]) schon beschriebene Produkt wurde in sein Chlorhydrat verwandelt. Dieses in trockener ätherischer Lösung durch Einleiten von HCl-Gas erhaltene Salz bestand aus sternförmig angeordneten Krystallflocken, die bei 150°, ohne zu schmelzen, sublimierten und sich mit dem von genannten Autoren dargestellten Salze identisch erwiesen. Um festzustellen, ob bei der beschriebenen Hydrierung nur der Pyridinkern eine Reduktion erfahren hat, wurde das genannte Chlorhydrat in die Benzoylverbindung mittels Benzoylchlorid und Natronlauge übergeführt und das alkalische, von der festen Benzoylverbindung getrennte Filtrat der Wasserdampfdestillation unterworfen. Hierbei ging ein flüchtiger Anteil nicht über, ein Beweis dafür, daß das ursprünglich mit Wasserdampf abgeblasene Produkt, aus dem das Chlorhydrat bereitet war, kein Hydrierungsprodukt enthalten konnte, bei dem die Hydrierung am Benzolkern erfolgt war. Zur Bildung einer Benzoylverbindung kann nur das im Pyridinkern hydrierte Chinolinderivat Veranlassung gegeben haben, da nur dieses im Gegensatz zu einem im Benzolkern hydrierten Produkte eine NH-Gruppe

[1]) Ber. **17**, 1705 (1884).

aufweist. Die bisher noch unbekannte Benzoylverbindung des o-Methoxy-Py-tetrahydrochinaldins, $C_{18}H_{19}NO_2$ (Formel IV) bildete sich nach Schotten-Baumann nach



kurzem Schütteln. Das feste, von der alkalischen Lösung getrennte Produkt gab nach dem Krystallisieren aus Alkohol schöne weiße Nadeln vom Schmp. 139°.

I. 0,1208 g gaben 0,3396 g CO_2 und 0,0746 g H_2O.
II. 0,1214 g „ 5,4 ccm N bei 21° und 755 mm.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C	76,83	76,69	— %
H	6,81	6,91	— „
N	4,98	—	5,13 „

Die Reduktion des β(p)-Toluolsulfon-o-methoxychinaldins, die in analoger Weise durchgeführt wurde, gab bei der Wasserdampfdestillation aus saurer Lösung p-Thiokresol, aus alkalischer Lösung das o-Methoxy-Py-tetrahydrochinaldin. Das Thiokresol wurde in p-Tolyldisulfid $(C_6H_4CH_3)_2S_2$ übergeführt. Dieses zeigte den Schmp. 56—57°, seine Menge betrug 70,3% der Theorie.

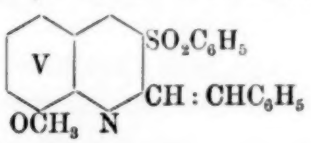
Bei der Reduktion des β(p)-Phenetolsulfon-o-methoxychinaldins resultierte neben dem hydrierten Chinaldinderivat das p-Äthoxythiophenol, $C_2H_5OC_6H_4SH$, welches bei der Oxydation das bei 48—49° schmelzende Disulfid, $(C_2H_5OC_6H_4S)_2$ in einer Ausbeute von 75,7% lieferte.

Bei der Reduktion des β(β)-Naphthalinsulfon-o-methoxychinaldins wurde neben der hydrierten Chinaldinbase das β-Thionaphthol erhalten, das 70,4% an β-Naphthyldisulfid $(C_{10}H_7S)_2$ vom Schmp. 139° lieferte. Auffallend war bei diesem Reduktionsversuche, daß das β-Thionaphthol relativ leicht mit Wasserdampf sich abblasen ließ, was im Widerspruch zu den Literaturangaben steht, wonach es als nicht bzw. wenig flüchtig[1]) bezeichnet wird.

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 18, 426 (1899).

Kondensationsversuche der o-Methoxy-β-arylsulfonchinaldine mit Aldehyden und Phthalsäureanhydrid. Während bei β-Arylsulfonchinaldinen die Bildung von Phthalophenonderivaten möglich ist, sind alle unsere Versuche, diese Reaktion auch auf die o-Methoxy-β-arylsulfonchinaldine zu übertragen, erfolglos geblieben. Diese Versuche sind in verschiedenster Weise durchgeführt worden, es wurde mit und ohne Vakuum, mit den verschiedensten wasserentziehenden Mitteln (Chlorzink, Kaliumbisulfat, Phosphorpentoxyd) gearbeitet, verschieden lange Erhitzungszeit und Temperatur gewählt, aber nie gelang es, den Phthalsäurerest in die α-ständige Methylgruppe einzuführen. Zwar zeigten die Reaktionsprodukte im Gegensatz zu dem weißen Ausgangsmaterial durchweg eine intensiv gelbe Färbung, doch unterschieden sie sich im Schmelzpunkt nicht von diesem und ein Gemisch beider zeigte keine Schmelzpunktsdepression. Anfangs boten sich bei den Kondensationsversuchen mit den Aldehyden die gleichen Schwierigkeiten, doch ließen diese sich umgehen, wenn man das Erhitzen der Komponenten im Vakuum durchführt. Um den Aldehyd während der langen und hohen Erhitzungszeit nicht zu früh der Einwirkung zu entziehen, was bei anhaltendem Evakuieren leicht möglich ist, war der benutzte Apparat so eingerichtet, daß man das Saugen unterbrechen und doch unter Minderdruck weiter erhitzen kann. Als Kondensationsmittel wurde anstatt des sonst meist üblichen Chlorzinks das Kaliumbisulfat gewählt, da bei Anwendung des ersteren aus dem Reaktionsprodukte das Zink meist schwierig zu entfernen ist. Bei Einhaltung dieser Versuchsbedingungen gelang beim Benzaldehyd und Piperonal die Kondensation leicht und führte mit den Chinaldinderivaten zu den entsprechenden Stilbazolen.

Benzal-o-methoxy-β-benzolsulfonchinaldin, $C_{24}H_{19}NSO_3$ (Formel V). Diese Verbindung erhält man, wenn



β-Benzolsulfon-o-methoxychinaldin mit überschüssigem Benzaldehyd und festem, pulverisiertem Kaliumbisulfit im erwähnten

Vakuumapparat etwa 4 Stunden auf 160—170° erhitzt wird. Um den Benzaldehyd während der langen Erhitzungszeit nicht unnötig zu verflüchtigen, wird von Zeit zu Zeit das Saugen unterbrochen, das Vakuum aber beibehalten. Der Rohrinhalt sintert während des Erhitzens zusammen, bildet aber nach beendigtem Versuche und nach dem Erkalten eine feste Masse, die man zur Beseitigung des überschüssigen Benzaldehyds nach dem Zerkleinern mit heißem Alkohol, in dem die Benzalverbindung unlöslich ist, auszieht. Wird der hierbei ungelöst gebliebene Rückstand nunmehr mit alkoholischer Salzsäure erhitzt, so geht das Stilbazol als Salz in Lösung und das Bisulfat erhält man als Rückstand. Da der basische Charakter des Stilbazols nur sehr schwach ausgeprägt ist, so wird aus der alkoholisch salzsauren Lösung durch Zusatz von Wasser bereits das Stilbazol abgeschieden. Nach dem Sammeln aus Essigester krystallisiert, bildet es gelbe vielseitige, bei 212° schmelzende Prismen, die in Eisessig leicht, in Essigester etwas schwerer, in Alkohol kaum und in Wasser nicht löslich sind.

0,1172 g gaben 0,3081 g CO_2 und 0,0528 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	71,82	71,73 %
H	4,74	5,04 „

Benzal-o-methoxy-β(p)-toluolsulfonchinaldin, $C_{25}H_{21}NSO_3$. Zur Gewinnung dieser Verbindung wurden die Komponenten unter gleichen Bedingungen wie bei der Benzolverbindung 4 Stunden auf 160° erhitzt, auch die Verarbeitung erfolgte analog. Nach dem Umkrystallisieren aus Essigester erhält man das Stilbazol in Form schöner gelber Prismen, die bei 236° schmelzen und hinsichtlich ihrer Löslichkeit das gleiche Verhalten wie die Benzolverbindung zeigen.

0,0886 g gaben 0,2342 g CO_2 und 0,0428 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	72,29	72,12 %
H	5,06	5,40 „

Benzal-o-methoxy-β(p)-phenetolsulfonchinaldin, $C_{26}H_{23}NSO_4$. Beim dreistündigen Erhitzen der Komponenten mit Bisulfat im Vakuumapparat auf 160° erhalten und in der schon geschilderten Weise gereinigt, bildet diese Verbindung nach dem Umkrystallisieren aus Essigester schöne gelbliche

Nädelchen vom Schmp. 171°, die sich leicht in Eisessig und Essigester, schwer in Alkohol und nicht in Wasser, Äther und Ligroin lösen.

0,1208 g gaben 0,3117 g CO_2 und 0,0566 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	70,11	70,40 %
H	5,17	5,24 „

Benzal-o-methoxy-β(β)-naphthalinsulfonchinaldin, $C_{28}H_{21}NSO_3$. Die Erhitzungszeit betrug bei Darstellung dieser Verbindung 4 Stunden, die Temperatur 170°. Die aus Essigester krystallisierte Verbindung bildet an den Enden zugespitzte gelbe vierkantige Balken vom Schmp. 158° von gleichen Löslichkeitsverhältnissen wie die Phenetolverbindung.

0,0940 g gaben 0,2568 g CO_2 und 0,0406 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	74,50	74,44 %
H	4,66	4,83 „

Reduktionsversuche der vorgenannten Benzalverbindungen. Diese Benzalverbindungen wurden in gleicher Weise wie die früher angeführten Chinaldinbasen mit Zinn und Salzsäure reduziert. Hierbei wurde in allen vier Fällen die β-ständige RSO_2-Gruppe als Thiophenolderivat abgespalten, das wieder nach der Oxydation in alkalischer Lösung mittels festem Jod als Disulfid zur Wägung kam und durch den Schmelzpunkt des letzteren auf seine Reinheit geprüft wurde. Bei dem β-Benzolsulfonderivat wurden 75,55% Phenyldisulfid, bei der p-Toluolverbindung 84,6%, bei der p-Phenetolverbindung 74,9% und bei der β-Naphthalinverbindung 57,98% der entsprechenden Disulfide ermittelt. Aus diesen Zahlen ist ersichtlich, daß die β-ständige Gruppe ziemlich glatt abgespalten wird. Daß bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure die α-ständige Seitenkette —CH:CHC_6H_5 nicht abgespalten, sondern nur hydriert werden würde, war nach den Erfahrungen, die J. Tröger und C. Brohm bei einer analogen Verbindung gemacht haben, anzunehmen. Man konnte also mit einer Aufnahme von 6 H-Atomen rechnen, von denen zwei an der Doppelbindung der α-ständigen C-Brücke —CH:CH—, vier weitere am Pyridinkern angelagert werden konnten. Man hätte also ein Benzyl-o-methoxy-Py-tetrahydrochinaldin erwarten müssen.

Dieses Produkt zu fassen, ist uns aber in keiner Weise geglückt. Mit Wasserdampf ließ sich aus den alkalisch gemachten Rückständen, aus denen die Thiophenolderivate abgeblasen waren, kein flüchtiges Produkt abtreiben, Äther oder Chloroform vermochten der alkalischen Suspension nichts zu entziehen, ebenso mißlang die Isolierung eines Chlorhydrats aus der entzinnten Lösung des Destillationsrückstandes, ja selbst dem reichlich isolierten Schwefelzinn konnte mit organischen Lösungsmitteln nichts entzogen werden. Nur ein einziges Mal konnte durch Ausschütteln des alkalisch gemachten Destillationsrückstandes mit Äther und Einleiten von HCl-Gas in die gut getrocknete ätherische Ausschüttelung eine geringe Menge eines bei 185—186° schmelzenden Chlorhydrats erhalten werden, aus dem vergeblich eine krystallisierte Benzoylverbindung erstrebt wurde. Um nun einen Einblick in die physikalischen Eigenschaften eines Hexahydroproduktes der Benzalverbindung des o-Methoxychinaldins zu erhalten und so die Isolierung des basischen Spaltungsstückes zu ermöglichen, haben wir dieses Hydrierungsprodukt auf synthetischem Wege zu bereiten versucht. Wir gingen zu diesem Zwecke von dem o-Methoxychinaldin aus, das wir nach der Vorschrift von O. Doebner und W. v. Miller[1]) bereiteten. Auch die Kondensation dieser Chinaldinbase mit Benzaldehyd ist schon untersucht und zwar haben J. Tröger und D. Dunker[2]) diese Umsetzung mit und ohne Chlorzink ausgeführt und sind hierbei im ersteren Falle zu einem Stilbazol, im zweiten Falle zu einem Alkin gelangt. Als wir diesen Versuch in dem schon genannten Vakuumapparat unter Benutzung von Kaliumbisulfat wiederholten, war bereits nach einstündigem Erhitzen auf 170° die Umsetzung vollendet. Der Rohrinhalt war fest, gab bei der Aufarbeitung ein Chlorhydrat in gelben Blättchen, die bei Umsetzung mit wäßrigem Ammoniak die freie Base als ein schmutzig gelbes Produkt ergaben. Zur Charakterisierung dieser Base, von der genannte Autoren nur das Chlorhydrat analysierten, wurde das bisher noch unbekannte Pt-Salz $(C_{18}H_{15}NO)_2H_2PtCl_6$ bereitet. Dasselbe erhält man aus der

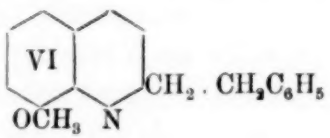
[1]) Ber. **17**, 1707 (1884).
[2]) Dies. Journ. [2] **109**, 117 (1924).

Lösung des Chlorhydrats in verdünnter Salzsäure mit Platinchlorid in schönen gelben Drusen, die bei 105° keinen Gewichtsverlust zeigten. Daß es sich um das Pt-Salz des Benzyliden-o-methoxychinaldins handelte, wird durch die Analyse bestätigt.

0,0808 g gaben 0,0168 g Pt.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	20,94	20,80 %

Läge das Pt-Salz des entsprechenden Alkins $(OCH_3)C_9H_5N.CH_2.CH(OH)C_6H_5$ vor, so würde ein niederer Pt-Gehalt erhalten sein, vor allem aber wäre dann eine Hydrierung an der C-Brücke ausgeschlossen gewesen. Diese Hydrierung, die zum Benzyl-o-methoxychinaldin (Formel VI) führte, gelang



aber, als das Chlorhydrat, aus dem das angeführte Pt-Salz erhalten war, in Eisessiglösung mit Palladiumtierkohle und Wasserstoff mehrere Stunden geschüttelt wurde. Die Reduktion gab sich an der Entfärbung der ursprünglich ziemlich intensiv gelb gefärbten Lösung zu erkennen. Zur weiteren Verarbeitung wurde das Filtrat von der Tierkohle mit Wasser stark verdünnt, zur Beseitigung der Essigsäure eingeengt, schließlich alkalisiert und ausgeäthert. Aus dieser ätherischen Ausschüttelung gelang es weiße, bei 64° schmelzende Nadeln zu fassen. Durch diese Hydrierung ist bewiesen, daß das Chlorhydrat eines Stilbazols vorgelegen. Da uns nicht an einem Dihydro-, sondern an einem Hexahydroprodukt gelegen war, letzteres aber nicht mit Palladiumtierkohle und Wasserstoff zu erhalten war, so haben wir zwecks höherer Hydrierung das Chlorhydrat des ursprünglichen Stilbazols $(OCH_3)C_9H_5N.CH:CHC_6H_5$ in ganz analoger Weise, wie es bei früheren Reduktionsversuchen geschah, mit Zinn und Salzsäure reduziert. Zu diesem Zwecke wurde über freier Flamme bis zur vollständigen Entfärbung der Lösung erhitzt. Bei Aufarbeitung dieses Versuches traten uns aber die gleichen Schwierigkeiten entgegen, wie bei den früher schon geschilderten vergeblichen

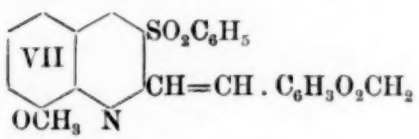
Versuchen, welche die Isolierung eines Stilbazolins bezweckten, das aus dem Benzaldehydkondensationsprodukte eines β-Arylsulfon-o-methoxychinaldins nach Abspaltung der $SO_2C_6H_5$-Gruppe und anschließender Reduktion zu erwarten war. Aus der alkalisch gemachten Reduktionsflüssigkeit ließ sich weder mit Wasserdampf ein flüchtiger Bestandteil abblasen noch mit organischen Lösungsmitteln entziehen. Desgleichen negativ verlief das Entzinnen der Reduktionsflüssigkeit und der Versuch, aus dem Filtrat vom Schwefelzinn ein organisches Chlorhydrat zu fassen. In der Annahme, daß das reichlich erhaltene Schwefelzinn den gesuchten Körper durch Adsorption zurückhalten könnte, ist auch der Schwefelzinnniederschlag mit verschiedenen Lösungsmitteln ausgezogen worden, ohne ein positives Ergebnis geliefert zu haben. Die Reduktion mit Zinn und Salzsäure hätte, wie nach einem analogen von J. Tröger und C. Brohm[1]) durchgeführten Versuche zu erwarten war, zu einem Hydrierungsprodukte führen müssen, bei dem sowohl die Doppelbindung von der C-Brücke als auch der Pyridinkern hydriert sein mußte. Wenn uns auch die Hydrierung an der Doppelbindung gelungen ist, so ist es uns bisher nicht gelungen, das Hexahydroprodukt zu fassen. Eine Hydrierung muß stattgefunden haben, denn, wenn man bei den Benzalverbindungen des β-Benzol-, β(p)-Toluol-, β(p)-Phenetol- und β(β)-Naphthalinsulfonchinaldins glatt die β-ständige Arylsulfongruppe abspalten kann, so muß auch eine Hydrierung des Chinaldinderivats eintreten, denn eine Zerstörung desselben ist nicht anzunehmen, da man sonst bei der Wasserdampfdestillation aus alkalischer Lösung irgendwelche Zersetzungsprodukte hätte müssen nachweisen können. Nachdem es uns nicht gelungen war, das Hexahydroprodukt des Benzyliden-o-methoxychinaldins zu fassen, haben wir noch einen Versuch unternommen, zu diesem Produkte zu kommen, indem wir uns des Ladenburgschen Reduktionsmittels, d. h. des metallischen Natriums in absolut alkoholischer Lösung bedienten. Aber auch hier waren unsere Bemühungen ohne Erfolg, da wir bei der Aufarbeitung nur ein braunes schmieriges Reaktionsprodukt isolieren konnten, das weder gereinigt noch in ein brauchbares

[1]) Dies Journ. [2] **111**, 184 (1925).

Derivat übergeführt werden konnte. Als wir schließlich mit dem letzten Reste des mühsam bereiteten o-Methoxychinaldins die Kondensation mit Benzaldehyd in derselben Weise wiederholten, wie wir es früher beschrieben haben, gelangten wir zu einem Gemisch von Stilbazol und Alkin, aus dem das letztere über sein Chlorhydrat zwar isoliert werden konnte, für unsere Zwecke aber ungeeignet war. Daß es sich tatsächlich um das Alkin handelte, wiewohl wir doch mit Kaliumbisulfat wie in der ersten Versuchsreihe gearbeitet hatten, geht aus dem Schmp. 103° der in hellgelben Drusen erhaltenen Verbindung hervor, die sich mit dem von J. Tröger und E. Dunker[1]) schon beschriebenen Produkte identisch erwies.

Wir haben dann unsere Chinaldinderivate noch mit Piperonal kondensiert, um auch diese Kondensationsprodukte der reduzierenden Spaltung unterwerfen zu können.

Methylenäther des 3,4-Dioxybenzal-o-methoxy-β-benzolsulfonchinaldins, $C_{25}H_{19}NO_5S$ (Formel VII). Zur Ge-



winnung dieser Verbindung wird β-Benzolsulfon-o-methoxychinaldin mit einem geringen Überschuß von Piperonal und Kaliumbisulfat mit dem früher schon erwähnten Vakuumapparat im Rohre 3 Stunden auf 170° im Ölbade erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der festgewordene Rohrinhalt zunächst zwecks Entfernung des Piperonals mit Alkohol ausgezogen und der Rückstand mit Alkohol unter Zusatz von starker Salzsäure in der Wärme in Lösung gebracht. Beim Erkalten schied sich aus dieser Lösung das Chlorhydrat des Kondensationsproduktes in roten filzigen Nadelbüscheln aus. Nach dem Sammeln wurde aus diesem Salze durch Digerieren mit wäßrigem Ammoniak die freie Base gewonnen, die nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig gelbe, bei 247° schmelzende Oktaeder bildet. Diese Base ist in Eisessig leicht, in Essigester schwerer löslich, in Alkohol fast und in Äther und Wasser ganz unlöslich.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **109**, 117 (1924).

0,1140 g gaben 0,2830 g CO_2 und 0,0462 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	67,42	67,72 %
H	4,27	4,54 „

Auch das vorerwähnte Chlorhydrat, $C_{25}H_{19}NO_5S.HCl$ wurde analysiert.

0,1206 g gaben 0,0349 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	7,37	7,16 %

Methylenäther des 3,4-Dioxybenzal-o-methoxy-β(p)-toluolsulfonchinaldins, $C_{26}H_{21}NO_5S$, analog der Benzolsulfonverbindung durch zweistündiges Erhitzen von β(p)-Toluolsulfon-o-methoxychinaldin mit Piperonal bei 160—170° erhalten und analog verarbeitet. Das mittels alkoholischer Salzsäure gewonnene Chlorhydrat bildet eine gallertartige rote Masse, die beim Digerieren mit wäßriger Natronlauge die freie Base liefert. Letztere krystallisiert aus Eisessig in rotbraunen, würfelförmigen Krystallen, die bei 210° schmelzen. In Essigester ist die Verbindung schwerer löslich als in Eisessig; in Alkohol, Äther und Wasser ist sie unlöslich.

0,0940 g gaben 0,2336 g CO_2 und 0,0404 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	67,67	67,80 %
H	4,57	4,81 „

Methylenäther des 3,4-Dioxybenzal-o-methoxy-β(p)-phenetolsulfonchinaldins, $C_{27}H_{23}NO_6S$, gleichfalls durch zweistündiges Erhitzen von β(p)-Phenetolsulfon-o-methoxychinaldin mit Piperonal bei 160° gewonnen und analog den früheren Verbindungen gereinigt. Aus der alkoholisch salzsauren Lösung scheidet sich auch dieses Chlorhydrat als rote gallertartige Masse ab. Durch Digestion mit Natronlauge entsteht die freie Base, die aus Eisessig in gelbbraunen tetragonalen Krystallen vom Schmp. 198° erhalten wird und dieselben Löslichkeitsverhältnisse zeigt wie die analoge Toluolsulfonverbindung.

0,0900 g gaben 0,2178 g CO_2 und 0,0398 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	66,26	66,02 %
H	4,70	4,95 „

Methylenäther des 3,4-Dioxybenzal-o-methoxy-β(β)-naphthalinsulfonchinaldins, $C_{29}H_{21}NO_5S$, durch zweistündiges Erhitzen von β(β)-Naphthalinsulfon-o-methoxychinaldin mit Piperonal bei 170—180° erhalten. In dieser Versuchsreihe wurde wieder wie bei der entsprechenden Benzolsulfonverbindung das Chlorhydrat in Krystallen, und zwar in dunkelroten Prismen gewonnen. Die aus Eisessig krystallisierte Base bildet große rotbraune, vielseitige Pyramiden vom Schmp. 235°. Die Ausbeute ist bedeutend geringer als bei den früher beschriebenen analogen Verbindungen.

0,0929 g gaben 0,2400 g CO_2 und 0,0364 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	70,30	70,48 %
H	4,24	4,38 „

Reduktionsversuche mit den vorgenannten Piperonalkondensationsprodukten. Diese mit Zinn und Salzsäure in der schon geschilderten Weise ausgeführten Versuchsreihen gaben, wenn man die saure Reduktionsflüssigkeit mit Wasserdampf abbläst, die entsprechenden Thiophenole, die in bekannter Weise zu den Disulfiden oxydiert, als solche gewogen und auf Reinheit geprüft wurden. Unter gleichen Bedingungen gaben die vier untersuchten Verbindungen 79,6, 70,0, 68,8 und 64,2 % der entsprechenden Disulfide, so daß man mit einer wohl quantitativen Abspaltung der RSO_2-Gruppe rechnen kann, wenn man die Unvollkommenheit der quantitativen Bestimmung und beim β-Thionaphthol dessen Schwerflüchtigkeit mit den Wasserdämpfen berücksichtigt. Genau wie bei den früher schon besprochenen Benzaldehydkondensationsprodukten mißlang auch hier der Nachweis der hydrierten Chinaldinbase. Aus der alkalisch gemachten Flüssigkeit ließ sich weder mit Wasserdampf eine flüchtige Base übertreiben, noch gelang es, der alkalischen Flüssigkeit durch Ausschütteln mit Äther und mit Chloroform ein organisches Produkt zu entziehen. Versuche, in der entzinnten sauren Lösung das Chlorhydrat der hydrierten Base aufzufinden, scheiterten gleichfalls. Auch dem beim Entzinnen in reichlicher Menge entstandenen Schwefelzinn ließ sich durch organische Lösungsmittel kein Produkt entziehen. Zu ganz denselben negativen

Ergebnissen gelangt man aber auch, wenn man das bisher noch unbekannte Kondensationsprodukt von Piperonal und o-Methoxychinaldin, über das an anderer Stelle berichtet werden wird, mit Zinn und Salzsäure reduziert hat und nunmehr versucht, die reduzierte Base zu fassen. Es ist dies um so merkwürdiger, als mit Palladiumtierkohle und Wasserstoff sich das genannte Kondensationsprodukt fast quantitativ zu einer Dihydroverbindung reduzieren läßt. Eine Zerstörung des Chinaldinringes durch zu kräftige Reduktion ist gleichfalls nicht anzunehmen, da man doch sonst aus dem alkalischen Rückstand mindestens NH_3 oder eine andere Base hätte mit Wasserdampf abblasen können.

Darstellung β-arylsulfonierter Chinaldinderivate mit o-ständigem Methoxyl; reduzierende Spaltung dieser Verbindungen und Untersuchung des Einflusses des o-ständigen Methoxyls auf die Basizität dieser Chinaldinderivate und auf die Reaktionsfähigkeit der α-ständigen Methylgruppe

Von

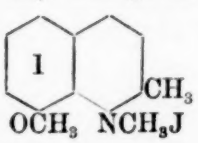
J. Tröger und **J. Kestenbach**

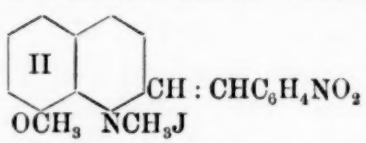
(Eingegangen am 17. August 1926)

Während in der Arbeit von J. Tröger u. C. Pape[1]) die Umsetzung von 2-Amino-3-methoxybenzaldehyd mit Benzol-, p-Toluol-, p-Phenetol- und β-Naphthalinsulfonaceton zum Gegenstand einer Experimentaluntersuchung gemacht wurde, befaßt sich die vorliegende Arbeit, die eine Ergänzung zu der erstgenannten Arbeit bildet, mit den Reaktionsprodukten, welche der genannte Aldehyd mit p-Chlorbenzol-, p-Brombenzol-, o-Phenetol- und o-Anisolsulfonaceton liefert. Alle in der vorliegenden Arbeit beschriebenen β-Arylsulfon-o-methoxychinaldine sind gut krystallisierende tertiäre Basen, die zwar zur Salz- nicht aber zur Jodalkylatbildung befähigt sind. Die Salze sind lockere Additionsgebilde von einem Molekül einer ein- oder auch zweibasischen Säure an ein Molekül Base. Sie neigen sehr zur hydrolytischen Spaltung, so daß man die sauren Sulfate nur durch vorsichtiges Verdünnen einer Lösung der Base in konzentrierter Schwefelsäure analysenrein gewinnen kann. Am hitzebeständigsten sind von den trocknen Salzen die sauren Sulfate, die auf 140° erhitzt werden können, ohne einen Gewichtsverlust zu erleiden. Chlorhydrate und Nitrate pflegen meist schon bei 105° einen Teil ihrer Säure zu verlieren, bei höherem Erhitzen tritt besonders bei den Nitraten häufig eine tiefer greifende Zersetzung ein. Daß eine An-

[1]) Dies. Journ. [2] 114, 199 (1926).

lagerung von Jodmethyl an diese freien Basen sowie, was in einer weiteren Arbeit gezeigt werden soll, auch an α-Amido-β-arylsulfon-o-methoxychinoline nicht gelingt, ist nicht allein, wie es in allerneuster Zeit für α-Aminopyridinderivate nachgewiesen ist, durch die tautomere Struktur solcher α-Amidoderivate zu erklären, denn dann dürften α-Amido-β-arylsulfonchinoline gleichfalls keine Jodalkylate geben. J. Tröger und A. Ungar[1]) haben aber sowohl Jodmethylat und Jodäthylat vom α-Amido-β(p)toluolsulfonchinolin sowie auch das Jodmethylat und Jodäthylat des α-Amido-β(p)-brombenzolsulfonchinolins dargestellt, ferner haben J. Tröger und C. Pape[2]) das Jodmethylat des β(β)-Naphthalinsulfonchinaldins beschrieben und in der vorliegenden Arbeit ist auch das Jodmethylat des des β(o)-Anisolsulfonchinaldins angeführt, das bisher noch unbekannt war. Es scheint daher vorwiegend die o-ständige OCH_3-Gruppe die Jodalkylatbildung zu verhindern. Diese allein aber kann es nicht sein, da es J. Tröger und J. Danehl[3]) gelungen ist sowohl Jodmethylate vom o-Methoxychinaldin (Formel I) als auch von α-Nitrobenzal-o-methoxychinaldinen (Formel II) zu gewinnen. Da nun in diesen Verbindungen

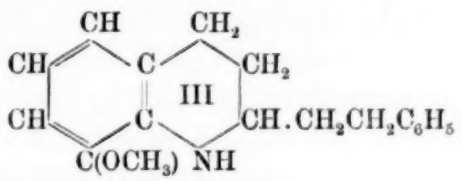


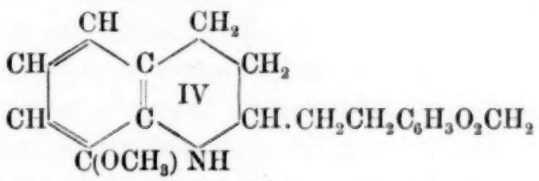


das o-ständige OCH_3 durchaus nicht hemmend wirkt, desgleichen nicht die α-ständige Seitenkette, so macht es den Eindruck, als wenn OCH_3 in o-Stellung und SO_2R in β-Stellung zusammen die hemmende Wirkung ausüben, denn fehlt einer der beiden Substituenten, so gelingt die Addition von CH_3J, sind sie beide zugegen, so hat es uns bisher trotz vieler aufgewandter Mühe nicht gelingen wollen, diese Anlagerung zu erzwingen. Ebenso negativ verliefen alle Versuchsreihen, welche die Bereitung von Phthalophenonderivaten bezweckten. Günstiger gestalteten sich Kondensationsversuche mit Aldehyden, doch kommt man auch hier nur dann zum Ziele, wenn man im Vakuum arbeitet. Die Reduktionsversuche, die bei den freien

[1]) Dies. Journ. [2] **112**, 243 (1926).
[2]) Daselbst [2] **114**, 199 (1026).
[3]) Daselbst [2] **110**, 86 (1925).

Chinaldinbasen mit Zinn und Salzsäure durchgeführt wurden, gaben neben 68,2 bis 77,06% des Thiophenolderivates das Py-Tetrahydro-o-methoxychinaldin. Die von der Abspaltung der β-ständigen SO_2R-Gruppe stammenden Thiophenolderivate wurden durch Oxydation mittels Jod in alkalischer Lösung in die entsprechenden Disulfide verwandelt, als solche zur Wägung gebracht und durch den Schmp. auf Reinheit geprüft. Das Py-Tetrahydro-o-methoxychinaldin wurde über das Chlorhydrat in die noch unbekannte Benzoylverbindung übergeführt. Auch die Kondensationsprodukte der Chinaldinbasen mit Benzaldehyd und mit Piperonal sind mit Zinn und Salzsäure reduzierend gespalten. In allen Fällen erfolgte die Abspaltung der RSO_2-Gruppe sehr glatt, in der Versuchsreihe mit den Benzaldehydprodukten wurden 71,4—82,3%, in derjenigen mit den Piperonalprodukten 70,2—82,5% des Thiophenolderivates im Wasserdampfdestillat aus saurer Lösung ermittelt. In keinem Falle ist es hingegen möglich gewesen, das neben dem Thiophenolderivat entstandene Stilbazolin (Formel III bzw. IV) zu fassen.





Mit Wasserdampf konnten aus der alkalisch gemachten Reduktionsflüssigkeit diese Stilbazoline weder abgeblasen noch durch Ausschütteln mit Lösungsmitteln entzogen werden. Auch nach dem Entzinnen der sauren Reduktionsflüssigkeit mit H_2S ließ sich weder in dem salzsauren Filtrat ein Chlorhydrat der Stilbazoline isolieren noch konnte dem Schwefelzinn irgendein basisches Produkt entzogen werden. Es ist schließlich der Versuch unternommen, die Verbindung IV synthetisch aufzubauen, um nach Ermittlung ihrer Eigenschaften letztere beim Nachweis verwerten zu können. Leider ist uns dies nicht geglückt. Die Kondensation von o-Methoxychinaldin mit

Piperonal gelang sehr gut, auch war es möglich, in dem so erhaltenen Stilbazol 2 H-Atome an der C-Brücke mittels Palladiumtierkohle und Wasserstoff anzulagern, hingegen konnte aus der mit Zinn und Salzsäure erhaltenen Reduktionsflüssigkeit auf keine Weise das erwünschte Stilbazolin isoliert werden.

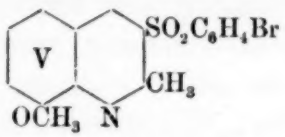
Experimenteller Teil

Die Bereitung der Ausgangsmaterialien erfolgte in bekannter Weise. Die sulfinsauren Salze wurden nach der Gattermannschen Methode, die Arylsulfonacetone aus Chloraceton und sulfinsaurem Salz und der 2-Amino-3-methoxybenzaldehyd nach J. Tröger und E. Dunker[1]) bereitet. Zu der letztgenannten Methode ist ergänzend nachzutragen, daß der Eisenhydroxydniederschlag, der nicht unwesentliche Mengen des Amidoaldehyds einschließt, nicht bloß mit Äther, sondern auch mit Chloroform ausgeschüttelt wurde. In der Tat gelang die Ausschüttelung in diesem Falle vollständiger als mit Äther, doch besitzt diese Abänderung den Nachteil, daß die letzten Reste Chloroform, die dem Amidoaldehyd anhaften, schwerer zu beseitigen sind als der Äther. Jedoch ist es möglich, durch genügend langes Evakuieren unter gleichzeitigem Erwärmen im Wasserbade die letzten Spuren Chloroform zu beseitigen und zu reinem Amidoaldehyd zu gelangen, wie durch eine Umsetzung mit p-Brombenzolsulfonaceton bewiesen werden konnte, die zu einem absolut reinen Chinaldinderivat führte. Durch diese Chloroformausschüttelung konnte die Ausbeute an Amidoaldehyd bis auf 93% gesteigert werden: Es ist ferner zweckmäßig, den Amidoaldehyd nicht längere Zeit aufzubewahren, sondern ihn möglichst frisch bereitet zu verarbeiten, da der ölige Aldehyd beim Stehen ein festes Produkt absetzt, in dem wir anfangs ein Oxydationsprodukt, d. h. die zugehörige Säure vermuteten, in dem aber, wie vor kurzem erkannt, es sich um ein Aldehydkondensationsprodukt handelt.

β(p)-Brombenzolsulfon-o-methoxychinaldin, $C_{17}H_{14}NSO_3Br$ (Formel V). Als p-Brombenzolsulfonaceton und

[1]) Dies. Journ. [2] **111**, 207 (1925).

2-Amino-3-methoxybenzaldehyd, in nicht zuviel Alkohol gelöst, nach Zusatz einiger Tropfen Natronlauge auf dem Wasser-



bade im Kölbchen mit Steigrohr erhitzt wurden, begann bereits nach 1stündigem Erhitzen die Abscheidung langer weißer, eine voluminöse Masse bildender Nadeln. Beim weiteren Erhitzen verlor das Reaktionsprodukt seine voluminöse Beschaffenheit und ergab schließlich kleine tetragonale Krystalle, die einen schwachen Stich ins Gelbliche zeigten. Der Übergang der voluminösen Krystallmasse in die kompaktere Form war unmittelbar erfolgt, ohne daß Lösung der ersteren Form vorher eingetreten war. Beide Formen schmolzen bei 230°, in Wasser und Äther waren sie schwerlöslich, in heißem Alkohol waren die tetragonalen Krystalle schwer, die Nadeln etwas leichter löslich. Aus Eisessig, in dem die Löslichkeit am größten, geben beide Formen Gemische von Nadeln und tetragonalen Krystallen vom Schmp. 230°. Die Nadelform trat immer in größerer Menge auf; das Auskrystallisieren nur einer Form konnte auch dann nicht erreicht werden, wenn die Lösung mit Krystallen der gewünschten Form geimpft wurde. Bei längerem Erhitzen mit wenig Alkohol auf dem Wasserbade ging die Nadelform in die andere Krystallform über, die gleiche Umwandlung vollzog sich auch als die Nadeln in einer alkoholischen Digestion über Nacht gestanden hatten. Daß es sich nicht etwa in der einen Form um ein Hydrat handelte, zeigte das Verhalten im Vakuumexsiccator und bei 105°. In keinem Falle ließ sich ein Gewichtsverlust ermitteln.

I. 0,1234 g gaben 0,2362 g CO_2 und 0,0420 g H_2O.
II. 0,0934 g „ 3,0 ccm N bei 22° und 753 mm.
III. 0,0880 g „ 0,0536 g $BaSO_4$ und 0,0423 AgBr.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.	III.	
C	52,04	52,20	—	—	%
H	3,60	3,78	—	—	„
N	3,57	—	3,68	—	„
S	8,16	—	—	8,29	„
Br	20,39	—	—	20,27	„

β(p)-Chlorbenzolsulfon-o-methoxychinaldin, $C_{17}H_{14}NSO_3Cl$, aus p-Chlorbenzolsulfonaceton und 2-Amido-3-methoxybenzaldehyd analog der Bromverbindung gewonnen. Auch bei dieser Chlorverbindung wurden 2 Formen, lange weiße Nadeln und die beim weiteren Erhitzen entstehende tetragonale Krystallform beobachtet. Als Schmp. ergab sich für beide Formen 217°, verschiedene Schmpp. konnten nicht erkannt werden. Die Löslichkeitsverhältnisse waren analog denjenigen der Bromverbindung

I. 0,0936 g gaben 0,2009 g CO_2 und 0,0346 g H_2O.
II. 0,1182 g „ 4,3 ccm N bei 21° und 746 mm.
III. 0,0828 g „ 0,0545 g $BaSO_4$ und 0,0336 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.	III.	
C	58,69	58,54	—	—	%
H	4,06	4,12	—	—	„
N	4,03	—	4,16	—	„
S	9,21	—	—	9,04	„
Cl	10,22	—	—	10,04	„

β(o)-Anisolsulfon-o-methoxychinaldin, $C_{18}H_{17}NSO_4$. Die Kondensation des o-Anisolsulfonacetons (Schmp. 65°) mit dem 2-Amido-3-methoxybenzaldehyd erfolgte nicht so glatt wie bei den vorgenannten Verbindungen. Nach längerem Erhitzen war eine Abscheidung des Chinaldinderivates noch nicht eingetreten, dieselbe geschah erst beim Reiben der Gefäßwand mit einem Glasstabe. Das so abgeschiedene Produkt war amorph, ging beim Erwärmen mit dem Lösungsmittel wieder in Lösung. Nach wiederholtem Erkaltenlassen und Reiben und Wiederauflösen schieden sich schließlich tetragonale Krystalle ab, die auch nach längerem Erhitzen vom Lösungsmittel nicht wieder in Lösung gingen. Bei späteren Versuchsreihen ist es schließlich gelungen, bereits nach 3stündigem Erhitzen und Anwendung des oben geschilderten Abscheidungsverfahrens die Verbindung krystallinisch zu erhalten. Die nadelförmige Krystallform, die wir bei den früher beschriebenen Chinaldinderivaten beobachten konnten, ließ sich in dieser Versuchsreihe nicht erkennen. Aus Eisessig, in dem die Verbindung ziemlich schwerlöslich ist, krystallisiert sie in tetragonalen, bei 196° schmelzenden Krystallen, die in Wasser, Alkohol und Äther sehr schwer löslich sich erwiesen.

I. 0,1112 g gaben 0,2550 g CO_2 und 0,0496 g H_2O.
II. 0,1022 g „ 0,2354 g CO_2 „ 0,0468 g H_2O.
III. 0,0950 g „ 3,25 ccm N bei 18° und 766 mm.

	Berechnet:	Gefunden:		
		I.	II.	III.
C	62,95	62,54	62,82	— %
H	4,96	4,99	5,11	— „
N	4,08	—	—	4,05 „

β(o)-Phenetolsulfon-o-methoxychinaldin, $C_{19}H_{19}NSO_4$. Diese aus o-Phenetolsulfonaceton (Schmp. 59°) und 2-Amido-3-methoxybenzaldehyd analog der Anisolverbindung erhaltene und auch analog gereinigte Chinaldinbase wurde schließlich in tetragonalen Krystallen vom Schmp. 184° erhalten. In Eisessig ist diese Base etwas leichter löslich als in Alkohol.

0,1423 g gaben 0,3318 g CO_2 und 0,0676 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	63,67	63,59 %
H	5,36	5,32 „

Die genannten 4 Chinaldinbasen sind schwache Basen, mit Mineralsäuren aber zur Salzbildung befähigt. Zu den gut krystallisierten Salzen mit Salzsäure gelangt man am besten, wenn man die Lösung der Base in konzentrierter Salzsäure mit so viel Alkohol versetzt, daß eben eine Fällung eintritt und diese dann durch Erwärmen wieder zum Verschwinden bringt. Aus einer solchen Lösung scheidet sich dann beim Erkalten das Chlorhydrat in Krystallen ab, während, wenn man statt des Alkohols Wasser als Fällungsmittel benutzt, man meist gallertartige Abscheidungen erzielt.

Chlorhydrat des β(p)-Brombenzolsulfon-o-methoxychinaldins, $C_{17}H_{14}NSO_3Br.HCl$, kleine gelbliche Nadeln, aus wäßrig alkoholischer Salzsäure. Bei 105° ist nur geringe Gewichtsabnahme, bei 120° eine solche von 7,52% nachzuweisen gewesen. Eine Abspaltung der Gesamt-HCl würde einen Verlust von 8,52% verlangen. Um die im Salz enthaltene HCl zu bestimmen, bedient man sich zweckmäßig einer Digestion mit wäßrigem Ammoniak, die man nach dem Abfiltrieren von der Base mit Salpetersäure ansäuert und dann mit Silbernitrat fällt.

0,0854 g gaben 0,0295 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
HCl	8,52	8,79 %

Chlorhydrat des β(p)-Chlorbenzolsulfon-o-methoxychinaldins, $C_{17}H_{14}NSO_3Cl.HCl$, aus einer 10 prozent. alkoholischen Salzsäure in Form kleiner gelber Nadeln erhalten, die bei 105° schon 9,14 % Gewichtsverlust zeigten. Das Salz hatte bei dieser Temperatur schon alle Säure verloren.

0,1026 g gaben 0,0370 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
Angelagerte HCl	9,50	9,18 %

Chlorhydrat des β(o)-Anisolsulfon-o-methoxychinaldins, $C_{18}H_{17}NSO_4.HCl$, aus 12 prozent. alkoholischer Salzsäure in Form hellgelber glänzender Nadeln gewonnen, die bei 105° die gesamte Salzsäure verloren.

0,0938 g gaben 0,0348 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
HCl	9,61	9,44 %

Chlorhydrat des β(o)-Phenetolsulfon-o-methoxychinaldins, $C_{19}H_{19}NSO_4.HCl$, hellgelbe Nadeln, aus 15 prozent. alkoholischer Salzsäure; verloren bei 105° 8 %, d. h. fast die gesamte Säure.

0,1108 g gaben 0,0392 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
HCl	9,26	9,00 %

Zur Gewinnung der nachstehend beschriebenen Nitrate löst man die Chinaldinbase in 20 prozent. Salpetersäure in der Wärme auf, verdünnt dann mit Wasser bis auf etwa 5 % Säuregehalt und bringt die entstandene Fällung durch Erwärmen wieder in Lösung. Beim Erkalten scheiden sich dann die Nitrate krystallinisch aus, die viel weniger hitzebeständig als die Chlorhydrate sind und in der Wärme unter starker Verfärbung meist eine Gewichtsabnahme zeigen, die den Gehalt an Salpetersäure zuweilen beträchtlich übertrifft.

Nitrat des β(p)-Brombenzolsulfon-o-methoxychinaldins, $C_{17}H_{14}NSO_3Br.HNO_3$, lange, filzige, schwachgelbe Nadeln, die bei 105°, ohne die Farbe zu ändern, 5 %, bei 120°,

unter Bräunung, 15,3%, bei 140° 17% an Gewicht einbüßten; während für abgespaltene HNO_3 sich nur 13,85% berechnen.

0,1376 g gaben 7,5 ccm N bei 22° und 747 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	6,15	6,20%

Nitrat des β(p)-Chlorbenzolsulfon-o-methoxychinaldins, $C_{17}H_{14}NSO_3Cl.HNO_3$, filzige gelbe Nadeln, die bei 120° 4,43%, bei 140° 4,5% Gewichtsabnahme ohne Bräunung gaben. Es erwies sich daher dieses Salz als viel beständiger wie die anderen dargestellten Nitrate.

0,1048 g gaben 6,4 ccm N bei 23° und 741 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	6,82	6,87%

Nitrat des β(o)-Anisolsulfon-o-methoxychinaldins, $C_{18}H_{17}NSO_4.HNO_3$, gelbe filzige Nadeln, die schon bei 105° unter tiefer Bräunung 13,2% an Gewicht verloren und bei Erhöhung der Temperatur noch weitere Gewichtsabnahme zeigten.

0,1096 g gaben 6,6 ccm N bei 19° und 756 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	6,89	7,00%

Nitrat des β(o)-Phenetolsulfon-o-methoxychinaldins, $C_{19}H_{19}NSO_4.HNO_3$, gelbe filzige Nadeln.

0,1054 g gaben 6,28 mm N bei 20° und 755 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	6,67	6,90%

Die sauren Sulfate gewinnt man krystallinisch, wenn man die Lösung der Chinaldinbase in konzentrierter Schwefelsäure vorsichtig mit nicht zu viel verdünnter Schwefelsäure versetzt, da bei zu starker Verdünnung nicht das Sulfat entsteht, sondern infolge hydrolytischer Spaltung die freie Base zurückerhalten wird. Zur Bestimmung der angelagerten Schwefelsäure diente eine ammoniakalische Digestion des Salzes.

Saures Sulfat des β(p)-Brombenzolsulfon-o-methoxychinaldins, $C_{17}H_{14}NSO_3Br.H_2SO_4$, gelblichweiße, kleine vierkantige Stäbchen, die leicht hydrolytisch in Lösung zerfallen, im trocknen Zustande aber bei 140° beständig sind.

0,1023 g gaben 0,0484 g Ba_2SO_4.

	Berechnet:	Gefunden:
Angelagerte H_2SO_4	20,01	19,88 %

Saures Sulfat des β(p)-Chlorbenzolsulfon-methoxychinaldins, $C_{17}H_{14}NSO_3Cl.H_2SO_4$, kleine schwachgelbe Nadeln, die bei 140° beständig sind.

0,1208 g gaben 0,0642 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
Angelagerte H_2SO_4	22,01	22,33 %

Saures Sulfat des β(o)-Anisolsulfon-o-methoxychinaldins, $C_{18}H_{17}NSO_4.H_2SO_4$, kleine schwachgelbe, bei 140° beständige, aber leicht hydrolytisch spaltbare Nadeln.

0,1024 g gaben 0,0539 g $BaSO_4$.

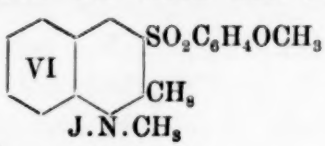
	Berechnet:	Gefunden:
Angelagerte H_2SO_4	22,33	22,11 %

Saures Sulfat des β(o)-Phenetolsulfon-o-methoxychinaldins, $C_{19}H_{19}NSO_4.H_2SO_4$, kleine, fast farblose Nadeln, die besonders leicht hydrolytisch gespalten werden, im trocknen Zustande aber bei 140° beständig sind.

0,1038 g gaben 0,0539 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
Angelagerte H_2SO_4	21,52	21,81 %

Versuche zur Darstellung von Jodmethylaten aus den β-Arylsulfon-o-methoxychinaldinen. Alle in dieser Richtung ausgeführten Versuche, bei denen sowohl die Komponenten tagelang im Rohr bei Wasserbadtemperatur, schließlich auch im Ölbade auf 180° erhitzt wurden, blieben erfolglos. Von β-Arylsulfonchinaldinen sind von J. Tröger und N. Menzel[1]) die Jodmethylate von Benzol-, p-Toluol- und p-Chlorbenzolsulfonchinaldin dargestellt; J. Tröger und C. Pape (a. a. O.) haben das Jodmethylat des β(β)-Naphthalinsulfonchinaldins, J. Tröger und A. Ungar das Jodmethylat des β(p)-Brombenzolsulfonchinaldins beschrieben, und der Vollständigkeit wegen haben wir auch das Jodmethylat des



[1]) Dies. Journ. [2] **103**, 188 (1921).

β(o)-Anisolsulfonchinaldins (Formel VI) bereitet. Dasselbe wurde ohne Schwierigkeit in der üblichen Weise in Form goldgelber Krystalle vom Schmp. 150° erhalten, ein weiterer Beweis dafür, daß bei fehlender o-ständiger OCH_3-Gruppe einer Jodmethylatbildung nichts hinderlich ist.

0,1026 g gaben 0,0528 g AgJ.

	Berechnet:	Gefunden:
J	27,91	27,82 %

Reduktion der β-Arylsulfon-o-methoxychinaldine mit Zinn und Salzsäure. Diese Reduktion wurde in der Weise durchgeführt, daß 1 g des Chinaldinderivates, in 20 ccm rauchender Salzsäure gelöst, nach Zusatz einer ebenso großen Menge konzentrierter Salzsäure und etwa 10 g eines blattähnlichen Zinns über freier Flamme unter gleichzeitigem Einleiten von Wasserdampf erhitzt wurde. Die Reduktionszeit betrug etwa 1 Stunde, d. h. es wurde so lange aus saurer Lösung abgeblasen, so lange noch Thiophenolderivat überging. Diese Thiophenole wurden in alkalischer Lösung mittels festem, pulverisiertem Jod in die entsprechenden Disulfide übergeführt. Bei den vier früher schon genannten Chinaldinabkömmlingen wurden 68,9 % p-Bromphenyldisulfid (Schmp. 93,5°), 74,87 % p-Chlorphenyldisulfid (Schmp. 71°), 77,06 % o-Methoxyphenyldisulfid (Schmp. 119—120°) und 68,2 % o-Äthoxyphenyldisulfid (Schmp. 89—90°) erhalten.

Macht man nunmehr nach dem Abtreiben der Thiophenolderivate den sauren Destillationsrückstand alkalisch und bläst von neuem mit Wasserdampf ab, so geht das Py-Tetrahydro-o-methoxychinaldin über, das bereits von O. Doebner und v. Miller[1]) dargestellt ist und durch sein in sternförmigen Gebilden krystallisierendes, bei 150° sublimierendes Chlorhydrat, sowie die bisher noch unbekannte Benzoylverbindung, $C_{18}H_{19}NO_2$, identifiziert wurde. Dieselbe bildet große farblose Prismen, schmilzt bei 139—140° und ist mit der von J. Tröger und C. Pape zu gleicher Zeit bei Reduktion analoger Chinaldinderivate bereiteten Benzoylverbindung identisch.

I. 0,1199 g gaben 0,3368 g CO und 0,0730 g H_2O.
II. 0,1031 g „ 4,6 ccm N bei 19° und 752 mm.

[1]) Ber. 17, 1707 (1884).

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.	
C	76,83	76,61	—	%
H	6,76	6,81	—	„
N	4,98	—	5,16	„

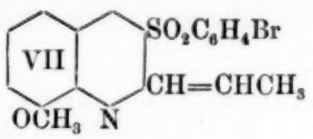
Daß nur eine Hydrierung des Pyridinkerns eingetreten, war vorauszusehen, wurde aber auch dadurch experimentell bewiesen, daß das alkalische Filtrat von der Benzoylierung beim Abblasen mit Wasserdampf keinen flüchtigen Anteil lieferte.

Kondensation von β-Arylsulfon-o-methoxychinaldinen mit Paraldehyd, Benzaldehyd und Piperonal. Als die Komponenten bei 150—160°, einer Temperatur, bei der Benzaldehyd und Paraldehyd in Gegenwart von Chlorzink sich glatt mit β-Arylsulfonchinaldinen kondensieren lassen, mit Chlorzink oder Kaliumbisulfat erhitzt wurden, konnte nur unverändertes Ausgangsmaterial zurückgewonnen werden. Eine Reaktion schien erst einzutreten, wenn das Gemisch bis zum Schmelzen erhitzt wurde, dann trat aber innerhalb kurzer Frist Zersetzung unter Verkohlung ein, so daß ein geeignetes Reaktionsprodukt nicht zu fassen war. Nur mit dem Paraldehyd gelang es in 2 Fällen, eine geringe Menge eines Kondensationsproduktes zu fassen. Bei dem höher siedenden Benzaldehyd und dem Piperonal konnte jedoch eine Kondensation dadurch erzielt werden, daß wir uns des von J. Tröger und E. Dunker[1]) beschriebenen Vakuumapparates bedienten, bei dem man, ohne dauernd zu saugen, doch mit Unterdruck arbeiten kann. Unter Anwendung dieses Apparates gelangen die Kondensationen schon bei 150—160° mit Benzaldehyd und Piperonal. Für Kondensationen mit Paraldehyd eignete sich dieses Verfahren nicht, da der Aldehyd unter Minderdruck sich verflüchtigt, bevor eine Reaktion stattgefunden hat. Aber auch bei Kondensationen mit Phthalsäureanhydrid, die zu Phthalophenonen führen sollte, hat sich das Verfahren nicht nutzbringend verwenden lassen.

α-Propenyl-β(p)-brombenzolsulfon-o-methoxychinolin, $C_{19}H_{16}NSO_3Br$ (Formel VII). Dieses Produkt entstand in geringer Menge als β(p)-Brombenzolsulfon-o-methoxy-

[1]) Dies. Journ. [2] **109**, 106 (1924).

chinaldin (1 g) mit 0,4 g Chlorzink und überschüssigem Paraldehyd auf 250° erhitzt und von Zeit zu Zeit der verflüchtigte



Aldehyd wieder ergänzt wurde. Bei 6—12 stündigem Erhitzen auf 150° war eine Umsetzung noch nicht erfolgt, dieselbe machte sich erst bei der höheren Temperatur kenntlich. Die zusammengeschmolzene, ziemlich dunkel gefärbte Reaktionsmasse wurde nach dem Zerreiben wiederholt mit Wasser ausgekocht, um das Zinksalz zu entfernen, dann mit alkoholischer Salzsäure in der Hitze ausgezogen, wobei ein beträchtlicher kohlehaltiger Rückstand hinterblieb. Aus dem alkoholischen Auszug gelang es nach dem Einengen eine amorphe Fällung mit Natronlauge zu erhalten, die in alkoholischer Lösung längere Zeit mit Tierkohle entfärbt, schließlich gelbe büschelförmig zusammengelagerte Nadeln vom Schmp. 137° gab.

0,0964 g gaben 0,1921 g CO_2 und 0,0346 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	54,54	54,55 %
H	3,86	4,02 „

Die Ausbeute betrug nur 0,1 g aus 1 g Ausgangsmaterial, der größte Teil des letzteren war zersetzt.

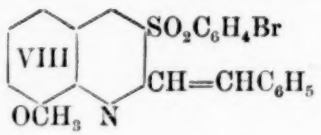
α-Propenyl-β(p)-chlorbenzolsulfon-o-methoxychinolin, $C_{19}H_{16}NSO_3Cl$, analog der Bromverbindung durch dreistündiges Erhitzen des β(p)-Chlorbenzolsulfon-o-methoxychinaldins mit Paraldehyd und Chlorzink auf 200° erhalten. Auch hier war ein großer Teil des Ausgangsmaterials zerstört, aus dem alkoholisch salzsauren Auszuge wurde mit Natronlauge ein schmutzig grauer Körper erhalten, der aus Alkohol unter Anwendung von Tierkohle gereinigt, gelblichweiße, palisadenartig gelagerte Krystalle vom Schmp. 144° lieferte. Die Ausbeute war ebenso schlecht wie bei der entsprechenden Bromverbindung.

0,1142 g gaben 0,2555 g CO_2 und 0,0428 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	61,02	61,00 %
H	4,32	4,20 „

Ein analoger, mit β(o)-Anisolsulfon-o-methoxychinaldin unternommener Kondensationsversuch mit Paraldehyd gab nur eine Spur eines Reaktionsproduktes und dieses auch nicht genügend rein.

β(p)-Brombenzolsulfon-α-benzal-o-methoxychinaldin, $C_{24}H_{18}NSO_3Br$ (Formel VIII). Wird β(p)-Brombenzol-



sulfon-o-methoxychinaldin (3/4 g) mit 0,5 g Kaliumbisulfat und überschüssigem Benzaldehyd mit dem erwähnten Vakuumapparat abwechselnd unter Normaldruck und Minderdruck 5 Stunden auf 160° erhitzt, so bildet schließlich das Reaktionsprodukt eine schwarzbraune Flüssigkeit, die nach dem Erkalten je nach der Menge des nicht in Reaktion getretenen Benzaldehyds ölig oder halbfest erscheint. Nicht umgesetzten Aldehyd entfernt man nun durch Ausziehen mit heißem Alkohol, dann zieht man das eigentliche Reaktionsprodukt mit alkoholischer Salzsäure aus, die das Kaliumbisulfat ungelöst läßt. Aus der alkoholischen Salzsäure schied sich ein Chlorhydrat nicht aus, gibt man jedoch Natronlauge zu, so erhält man die Base selbst, die aus Eisessig in Form gelber, würfelförmiger Krystalle vom Schmp. 217° erhalten wird. In Wasser ist die Base unlöslich, in Alkohol schwer löslich.

0,1124 g gaben 0,2481 g CO_2 und 0,0412 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	60,00	60,20 %
H	3,75	4,10 „

β(p)-Chlorbenzolsulfon-α-benzal-o-methoxychinaldin, $C_{24}H_{18}NSO_3Cl$. Die Bereitung und Aufarbeitung geschah der Bromverbindung analog. Das den überschüssigen Benzaldehyd noch aufweisende Reaktionsprodukt bildete eine dunkle ölige Flüssigkeit, die vom Aldehyd durch Ausziehen mit Alkohol, vom Kaliumbisulfat durch Ausziehen mit alkoholischer Salzsäure getrennt wurde. Die aus der alkoholisch salzsauren Lösung mit Natronlauge frei gemachte Base gab aus einem Gemisch von Eisessig und Alkohol dunkelgelbe vierkantige, an

den Ecken zugespitzte Stäbchen, die bei 210° schmolzen und in warmem Alkohol schwer löslich sind.

0,1024 g gaben 0,0332 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	8,14	8,02 %

β(o)-Anisosulfon-α-benzal-o-methoxychinaldin, $C_{25}H_{21}NSO_4$, aus β(o)-Anisolsulfon-o-methoxychinaldin und Benzaldehyd analog den vorgenannten Verbindungen bereitet, bildet die Base, aus Eisessig krystallisiert, hellgelbe, annähernd quadratische Blättchen vom Schmp. 215°, die in Alkohol sehr schwer löslich sind.

0,1135 g gaben 0,2892 g CO_2 und 0,0496 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	69,61	69,49 %
H	4,87	4,89 „

β(o)-Phenetolsulfon-α-benzal-o-methoxychinaldin, $C_{26}H_{23}NSO_4$, auch hier war Darstellung und Verarbeitung des Reaktionsproduktes den früheren Verbindungen analog. Hellgelbe dünne Blättchen, aus Eisessig, Schmp. 252°, in heißem Alkohol schwer löslich.

0,0992 g gaben 0,2537 g CO_2 und 0,0488 g H_2O.

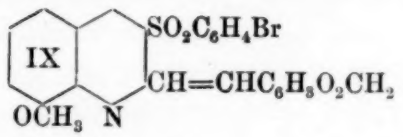
	Berechnet:	Gefunden:
C	70,11	69,75 %
H	5,17	5,50 „

Die Reduktionsversuche der vier beschriebenen β-Arylsulfon-α-benzal-o-methoxychinaldine wurden in derselben Weise wie bei den Arylsulfon-o-methoxychinaldinen beschrieben, durchgeführt. Die Reduktion erforderte hingegen mehr Zeit, anfangs bleibt ein großer Teil des Ausgangsmaterials ungelöst, geht erst allmählich in Lösung, dieser eine intensiv gelbe Farbe erteilend. Bis zur Entfärbung solcher Lösungen war meist 3—4 stündiges Erhitzen erforderlich. Die aus saurer Lösung während der Reduktion mit Wasserdampf abgeblasenen Thiophenolderivate wurden wieder nach Überführung in die entsprechenden Disulfide quantitativ bestimmt. Hierbei wurden 78,6% p-Bromphenyldisulfid (Schmp. 93,5°), 71,4% p-Chlorphenyldisulfid (Schmp. 71°), 82,3% o-Methoxyphenyldisulfid (Schmp. 119—120°) und 75,5% o-Äthoxyphenyldisulfid (Schmp.

89—90°) ermittelt. Im Vergleich zu den früher angestellten Reduktionsversuchen bot die Abspaltung der β-ständigen RSO_2-Gruppe kein neues Moment, unerwartete Schwierigkeiten hingegen der Nachweis des zweiten Spaltungsstückes, in dem ein hydriertes Stilbazol vorliegen mußte. Weder durch Wasserdampfdestillation noch durch Ausschütteln mit Äther oder Chloroform konnte dem alkalisch gemachten Destillationsrückstande das gewünschte Produkt entzogen werden. Versuche, nach dem Abtreiben des Thiophenolderivats durch Entzinnen mit H_2S zu dem Chlorhydrat des gewünschten Stilbazolins zu kommen, waren gleichfalls ohne Erfolg, ebenso Versuche, dem reichlich ausgefallenen SnS durch irgendein Lösungsmittel das vielleicht durch Adsorption aufgenommene Stilbazolin zu entziehen. Da lediglich an der Unkenntnis der Eigenschaften dieses Stilbazolins dessen Isolierung scheiterte, so ist der Versuch gemacht worden, diese Verbindung synthetisch aufzubauen, um so ihre Eigenschaften kennen zu lernen. Zu diesem Zwecke wurde o-Methoxychinaldin mit Benzaldehyd kondensiert und das entstandene Stilbazol der Reduktion unterworfen. Mit Palladiumtierkohle und Wasserstoff gelang es 2 H-Atome an der C-Brücke, die eine doppelte Bindung aufweist, anzulagern, als wir aber dasselbe Stilbazol mit Zinn und Salzsäure so lange erhitzten, bis die anfangs intensiv gelbgefärbte Lösung völlig entfärbt war, da begegneten wir bei Aufarbeitung denselben Schwierigkeiten, wie wir sie vorher geschildert. Das mit Palladiumtierkohle erhaltene Reduktionsprodukt war eine bei 64° schmelzende Base, was aber die im Pyridinkern noch hydrierte Base für Eigenschaften besitzt, haben wir nicht feststellen können, zumal bei einer Wiederholung der Kondensation des o-Methoxychinaldins mit Benzaldehyd wir nicht das erwartete Stilbazol, sondern ein Gemenge desselben mit dem Alkin erhielten. Letzteres konnten wir zwar isolieren, doch war es wohl für eine Reduktion am Pyridinkern, nicht aber an der C-Brücke brauchbar; erfüllte also seinen Zweck nicht.

In der Hoffnung, bei den Piperonalkondensationsprodukten günstigere Verhältnisse bei der Reduktion anzutreffen, sind die nachstehenden Verbindungen bereitet, doch sind wir auch hier bei den Reduktionsversuchen nicht zu dem gewünschten Stilbazolin gelangt.

Methylenäther des 3,4-Dioxybenzal-o-methoxy-β(p)-brombenzolsulfonchinaldins, $C_{25}H_{18}NSO_5Br$ (Formel IX). Werden 0,75 g β(p)-Brombenzolsulfon-o-methoxy-



chinaldin mit 0,5 g Piperonal und 0,5 g Kaliumbisulfat in dem erwähnten Vakuumapparat unter dauerndem Minderdruck auf 160—170° erhitzt, so löste sich nach etwa ½ stündigem Erhitzen das Chinaldinderivat in dem geschmolzenen Piperonal, nach 70 Minuten war die Masse vollständig verflüssigt und braunschwarz gefärbt. Nach weiterem halbstündigen Erhitzen wurde der Versuch abgebrochen, das nach dem Erkalten erstarrte Produkt mit warmem Alkohol ausgezogen, um nicht in Reaktion getretenes Piperonal zu entfernen und das Reaktionsprodukt von dem noch beigemengten Kaliumbisulfat mittels alkoholischer Salzsäure getrennt. Aus der blutroten Lösung schied sich beim Erkalten ein blutrotes gelatinöses Produkt ab, in dem das Chlorhydrat der Stilbazolbase vorliegt. Digestion desselben mit Natronlauge gab das freie Stilbazol, das aus Eisessig in Form gelblicher, filziger, langer Nadeln vom Schmelzpunkt 219° erhalten wurde. In Wasser ist die Base praktisch unlöslich, in konzentrierter Salzsäure in der Wärme mit blutroter Farbe löslich.

0,1406 g gaben 0,2968 g CO_2 und 0,0427 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	57,25	57,50 %
H	3,44	3,40 „

Methylenäther des 3,4-Dioxybenzal-o-methoxy-β(p)-chlorbenzolsulfonchinaldins, $C_{25}H_{18}NSO_5Cl$, aus Piperonal und β(p)-Chlorbenzolsulfon-o-methoxychinaldin bei 3stündiger Reaktionszeit bei 160—170° und stärkster Evakuierung bereitet und analog der Bromverbindung verarbeitet. Das mittels alkoholischer Salzsäure bereitete Chlorhydrat bildet eine blutrote gelatinöse Masse, die beim Erwärmen mit Natronlauge das gelbe Stilbazol gibt; das aus Eisessig in filzigen, langen gelblichen Nadeln vom Schmp. 228° erhalten wird. In Salz-

säure ist die Base in der Hitze mit blutroter Farbe löslich, in heißem Alkohol ist sie schwer löslich.

0,1168 g gaben 0,2679 g CO_2 und 0,0378 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	62,56	62,55 %
H	3,75	3,63 „

Methylenäther des 3,4-Dioxybenzal-o-methoxy-β(o)-anisolsulfonchinaldins, $C_{26}H_{21}NSO_6$, bei 170° und 3 stündigem Erhitzen aus Piperonal, β(o)-Anisolsulfon-o-methoxychinaldin und Kaliumbisulfat in der üblichen Weise bereitet und aufgearbeitet. Aus der blutroten, alkoholisch salzsauren Lösung schied sich das Chlorhydrat in schönen glänzenden blutroten Prismen ab. Die mit warmer Natronlauge aus dem Chlorhydrat gewonnene, freie, gelbgefärbte Base liefert aus Eisessig gelbe tetragonale Stäbchen vom Schmp. 224°.

0,1242 g gaben 0,2996 g CO_2 und 0,0531 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	65,64	65,80 %
H	4,41	4,78 „

Methylenäther des 3,4-Dioxybenzal-o-methoxy-β(o)-phenetolsulfonchinaldins, $C_{27}H_{23}NSO_6$, die Reaktion zwischen Piperonal und β(o)-Phenetolsulfon-o-methoxychinaldin ging noch rascher vonstatten als in den vorhergehenden Fällen, der Versuch wurde nach 2 Stunden bereits unterbrochen. Piperonal und Kaliumbisulfat wurden in üblicher Weise beseitigt. Aus dem alkoholisch salzsauren Auszug schied sich das Chlorhydrat erst nach längerem Stehen in roten Prismen ab. Digestion dieses Salzes mit Natronlauge gab ein rötlichbraunes Produkt, das aus Eisessig in gleichgefärbten tetragonalen Stäbchen vom Schmp. 217° erhalten wurde. Außer der Elementaranalyse der freien Base, die für den C-Gehalt einen ausreichenden, aber nicht sehr exakten Wert gab, wurde die Verbindung noch durch die Analyse des Chlorhydrats, $C_{27}H_{23}NSO_6 . HCl$ charakterisiert.

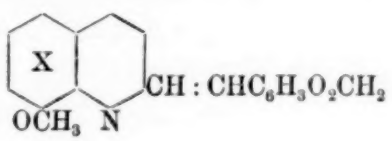
0,3088 g gaben 0,0852 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
HCl	6,94	7,02 %

Die Reduktion der vier beschriebenen Piperonalkondensationsprodukte geschah in der schon geschilderten Weise. In

der Hitze sind diese in konzentrierter Salzsäure mit blutroter Farbe leicht löslich und diese Lösungen werden bereits nach halbstündiger Einwirkung des Zinns entfärbt. Die Destillation der sauren Reduktionsflüssigkeit mit Wasserdampf gab nach Oxydation der Thiophenolderivate 82,5% p-Bromphenyldisulfid (Schmp. 93,5°), 81,3% p-Chlorphenyldisulfid (Schmp. 71°), 70,2% o-Methoxyphenylsulfid (Schmp. 119—120°) und 79,6% o-Äthoxyphenyldisulfid (Schmp. 89—90°). Wiewohl zur Ermittlung des hydrierten Stilbazolrestes die sauren Destillationsrückstände von allen vier Versuchsreihen zusammen verarbeitet wurden, ist es weder gelungen nach dem Alkalisieren mit Wasserdampf einen flüchtigen Bestandteil abzublasen, noch der alkalischen Flüssigkeit mit Äther oder Chloroform einen basischen Bestandteil zu entziehen. Auch nach dem Entzinnen der sauren Reduktionsflüssigkeit konnte aus dem eingeengten Filtrat kein Chlorhydrat isoliert werden und dem gesammelten Schwefelzinn ließ sich kein organisches Produkt entziehen. Es ist deshalb auch hier der Versuch unternommen, das hydrierte Stilbazol synthetisch aufzubauen, um dessen Eigenschaften näher kennen und verwerten zu lernen. Zu diesem Zwecke sind die nachstehenden Verbindungen bereitet.

Methylenäther des 3,4-Dioxybenzal-o-methoxychinaldins, $C_{19}H_{15}NO_3$ (Formel X). Diese Verbindung wurde



analog den schon beschriebenen Piperonalverbindungen aus Piperonal und dem nach O. Doebner und W. v. Miller (a. a. O.) dargestellten o-Methoxychinaldin bereitet. Das Reaktionsprodukt wurde zuerst mit heißem Wasser digeriert, dann mit Alkohol schwach erwärmt und der Rückstand schließlich in heißer konzentrierter Salzsäure gelöst. Aus dem salzsauren Filtrate schied sich das Chlorhydrat in orangeroten filzigen Nadeln aus. Beim Digerieren dieses Salzes mit Natronlauge in der Wärme resultierte die freie gelbgefärbte Base, die nach dem Lösen in Eisessig und Zusatz der etwa doppelten Menge heißen Alkohols in hellgelben, bei 205° schmelzenden Nadeln

sich abschied, in Eisessig leicht, in Alkohol schwer und in Wasser nicht löslich ist.

0,1250 g gaben 0,3428 g CO_2 und 0,0560 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	74,75	74,80 %
H	4,92	5,02 „

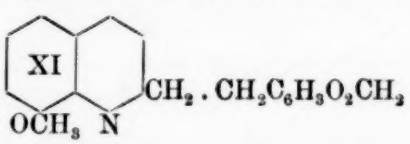
Platinsalz $(C_{19}H_{15}NO_3)_2H_2PtCl_6$, entsteht, wenn man zur heißen Lösung des Chlorhydrats in einem Gemisch von wenig Salzsäure und viel Alkohol Platinchlorid hinzufügt. Es bildet orangerote, drusenförmig zusammengelagerte Stäbchen.

0,1198 g gaben 0,0228 g Pt.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	19,14	19,03 %

Um die freie Base zu reduzieren, wurde die intensiv orangegefärbte salzsaure Lösung mit Zinn 6 Stunden lang erhitzt; eine Entfärbung hatte bereits schon nach 1 stündigem Erhitzen stattgefunden. Als wir nun aus dieser Reduktionsflüssigkeit das Stilbazolin isolieren wollten, sind alle unsere Bemühungen ebenso gescheitert wie bei den früher schon geschilderten analogen Versuchen. Während die Isolierung des Reduktionsproduktes in der zinnhaltigen oder entzinnten Reduktionsflüssigkeit gänzlich fehlschlug, ist es uns andererseits gelungen, eine Dihydroverbindung fast quantitativ zu gewinnen.

Methylenäther des 3,4-Dioxybenzyl-o-methoxychinaldins, $C_{19}H_{17}NO_3$ (Formel XI), dieses Produkt ließ sich



in fast quantitativer Ausbeute aus dem Methylenäther des 3,4-Dioxybenzal-o-methoxychinaldins gewinnen, wenn man diesen in Eisessiglösung mit Palladiumtierkohle unter Einleiten von Wasserstoff schüttelt. Schon nach etwa 4 Stunden war die ursprünglich intensiv orangerote Farbe der Lösung verschwunden und die Lösung zeigte nur noch einen schwach grünlichen Schimmer, der auch bei weiterem eintägigen Schütteln nicht verschwand. Filtriert man nun die Tierkohle ab und engt das Filtrat stark ein, so ruft Natronlauge einen Nieder-

schlag hervor. Nimmt man diesen mit Äther auf, trocknet die ätherische Lösung mit Chlorcalcium und läßt das ätherische Filtrat verdunsten, so gelangt man zu weißen glänzenden Nadeln vom Schmp. 109°. Die Base löst sich in verdünnter Salzsäure mit grünlichgelber Farbe, diese Lösung gab mit Platinchlorid zunächst ein gelbes amorphes Platindoppelsalz $(C_{19}H_{17}NO_3)_2H_2PtCl_6$, das aus alkoholischer Salzsäure in gelben Prismen erhalten wurde.

0,0678 g gaben 0,0129 g Pt.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	19,06	19,03 %

Als diese Dihydroverbindung zwecks weiterer Hydrierung mit Zinn und Salzsäure erhitzt wurde, sind wir bei Aufarbeitung des Reaktionsprodukts auf die gleichen Schwierigkeiten gestoßen wie bei den schon erwähnten anderen Hydrierungsversuchen.

Versuche, die β-Arylsulfon-o-methoxychinaldine mit Phthalsäureanhydrid zu Phthalophenonen zu kondensieren, hatten keinen Erfolg. Es wurde zunächst im offenen Rohr, dann im Vakuumapparate mit den verschiedensten wasserentziehenden Mitteln (Chlorzink, Kaliumbisulfat, Phosphorsäureanhydrid) verschieden lang, schließlich 3 Tage lang erhitzt, doch wurde immer das Ausgangsmaterial zurückgewonnen.

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg

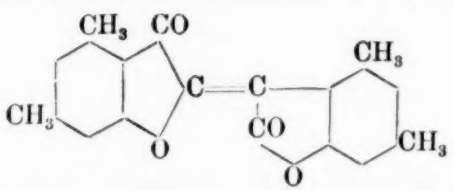
183. Zur Kondensation von Cumarandionen mit Cumaranonen

Von

R. Stollé und **H. Stamm**

(Eingegangen am 23. August 1926)

R. Stollé und E. Knebel[1]) haben bei der Kondensation von Dimethyl-4,6-cumarandion mit Dimethyl-4,6-cumaranon in siedendem Eisessig unter Zusatz von etwas konzentrierter Salzsäure ein Produkt erhalten, dessen Zusammensetzung zwar auf Tetramethyl-4,6,4′,6′-oxindirubin annähernd stimmte, dessen Farblosigkeit aber nicht den bei anderen Oxindirubinen von K. Fries und J. Fonk[2]) gemachten Erfahrungen entsprach. Dazu hat später K. Fries[3]) aus Dimethyl-4,6-cumaranon und Dimethyl-4,6-cumarandion in Eisessig mit konzentrierter Schwefelsäure einen deutlich farbigen Körper gewonnen, der offenbar Tetramethyl-4,6,4′,6′-oxindirubin (I) ist.



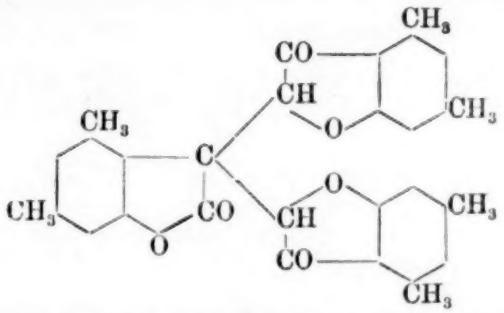
I

Die seinerzeit in Aussicht gestellte Nachprüfung hat nun ergeben, daß in dem von R. Stollé und E. Knebel dargestellten Körper das Kondensationsprodukt von zwei Molekülen Dimethyl-4,6-cumaranon mit einem Molekül Dimethyl-4,6-

---

[1]) Ber. **54**, 1218 (1921).
[2]) Ber. **41**, 4292 (1908).
[3]) Ann. Chem. **442**, 269 (1925).

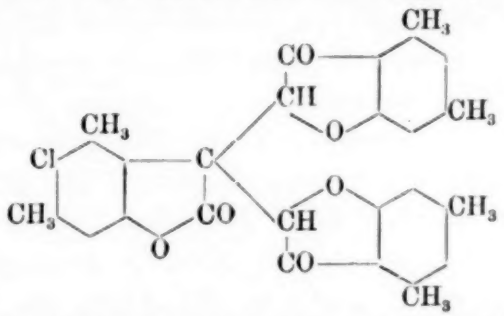
cumarandion vorliegt[1]), dessen C- und H-Werte sich von denen des Tetramethyl-4,6,4′,6′-oxindirubins nur um 0,3 bzw. 0,4% unterscheiden.



II

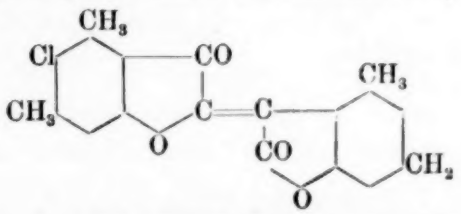
Der Beweis für die vorstehend angegebene Konstitution (II) wurde einmal durch die unter dem Einfluß konzentrierter Schwefelsäure vor sich gehende Spaltung in ein Molekül Tetramethyl-4,6,4′,6′-oxindirubin und ein Molekül Dimethyl-4,6-cumaranon, dann auch durch den Aufbau aus diesen beiden Spaltungsstücken in Eisessig–Salzsäure bei Siedehitze erbracht.

Ein Molekül Chlor-5-dimethyl-4,6-cumarandion kondensiert sich unter den von R. Stollé und E. Knebel angewandten Bedingungen mit zwei Molekülen Dimethyl-4,6-cumaranon zu



III

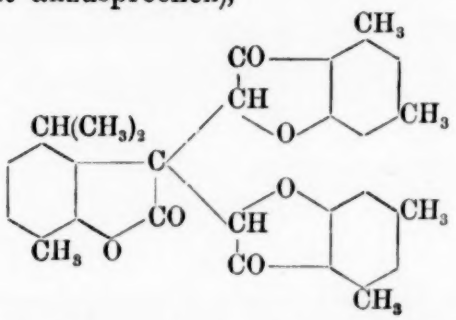
welches dann bei Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure entsprechend ein Molekül Dimethyl-4,6-cumaranon unter Bildung von Tetramethyl-4,6,4′,6′-chlor-5-oxindirubin (IV) abspaltet.



IV

[1]) Dasselbe entspricht dem Kondensationsprodukt von zwei Molekülen Phenyloxindol mit einem Molekül Phenylisatin; dies. Journ. [2] 105, 139 (1922).

Isopropyl-4-methyl-7-cumarandion und Dimethyl-4,6-cumaranon liefern, mit Eisessig–Salzsäure kondensiert, ein gleicherweise farbloses Kondensationsprodukt[1]) (nun als nach Formel V gebaut anzusprechen),



V

das unter dem Einfluß von konzentrierter Schwefelsäure einen in citronengelben Blättchen krystallisierenden Körper[2]) liefert.

Versuche

Kondensationsprodukt aus einem Molekül Dimethyl-4,6-cumarandion mit zwei Molekülen Dimethyl-4,6-cumaranon (II)

5,3 g (30 MM) Dimethyl-4,6-cumarandion und 9,6 g (60 MM) Dimethyl-4,6-cumaranon in 80 ccm Eisessig wurden nach Zusatz von etwa $1^1/_2$ ccm konzentrierter Salzsäure 30 Minuten am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Die sich schon während des Erhitzens und weiter beim Erkalten aus der tiefrot gefärbten Lösung abscheidenden Blättchen (Ausbeute 11,3 g = 25 MM) wurden abgesaugt, mit Eisessig gewaschen und aus Xylol umkrystallisiert. Farblose Blättchen, die unscharf bei 245° unter vorherigem Sintern und Dunkelbraunrotfärbung schmelzen.

I. 0,1589 g gaben 0,4356 g CO_2 und 0,0781 g H_2O.
II. 0,1300 g „ 0,3561 g CO_2 „ 0,0626 g H_2O.

	Berechnet für $C_{30}H_{26}O_6$:	Gefunden: I.	II.
C	74,66	74,77	74,71 %
H	5,44	5,50	5,39 „

[1]) M. Ziegler, „Über einige Cumarandione". Inaug.-Diss. 1923, Heidelberg.

[2]) Derselbe schmilzt bei 206° und dürfte Isopropyl-4-trimethyl-7,4′,6′ oxindirubin darstellen.

Nicht in Wasser, kaum in Äther und Alkohol, ziemlich schwer, auch in der Hitze, in Eisessig, leichter in heißem Xylol, leicht in Chloroform löslich. Konzentrierte Schwefelsäure löst das Kondensationsprodukt mit tief violettroter Farbe unter Abspaltung von Dimethyl-4,6-cumaranon und Bildung von Tetramethyl-4,6,4′,6′-oxindirubin.

Tetramethyl-4,6,4′,6′-oxindirubin (I).

10 g des Kondensationsproduktes aus einem Molekül Dimethyl-4,6-cumarandion und zwei Molekülen Dimethyl-4,6-cumaranon wurden mit 50 ccm konzentrierter Schwefelsäure etwa 5 Stunden geschüttelt. Nach 12 stündigem Stehen wurde die tief violett-rotgefärbte Lösung in Eiswasser gegossen; die sich abscheidenden gelben Flocken wurden durch Centrifugieren und Absaugen abgetrennt und mit Wasserdampf behandelt, wobei das abgespaltene Dimethyl-4,6-cumaranon überging. Das nicht flüchtige Oxindirubin wurde abgesaugt und aus Eisessig umkrystallisiert. Orangefarbene Blättchen, bie bei etwa 200° unter vorhergehendem Sintern schmelzen.

I. 0,2172 g gaben 0,5975 g CO_2 und 0,1024 g H_2O.
II. 0,1640 g „ 0,4494 g CO_2 „ 0,0732 g H_2O.

	Berechnet für $C_{20}H_{16}O_4$:	Gefunden: I.	II.
C	74,96	75,03	74,74 %
H	5,05	5,29	5,06 „

Nicht in Wasser, kaum in Äther, mäßig in Alkohol, leicht in heißem, schwerer in kaltem Eisessig, leicht in Chloroform löslich.

Bei dieses Art der Darstellung des Tetramethyl-4,6,4′,6′-oxindirubins wurden neben den orangefarbenen Blättchen gelbe Nadeln, wie sie K. Fries[1]) beschreibt, nicht beobachtet.

Tetramethyl-4,6,4′,6′-oxindirubin liefert, in Eisessiglösung mit Zinkstaub erhitzt, ein bei 184° schmelzendes, aus Eisessig oder Alkohol in farblosen Blättchen krystallisierendes Reduktionsprodukt, das nicht in Wasser, kaum in Äther, ziemlich schwer, auch in der Hitze, in Alkohol löslich ist. Die Eisessiglösung färbt sich beim Erwärmen mit verdünnter

[1]) Ann. Chem. 442, 269 (1925).

Salpetersäure gelb, die alkoholische Lösung auf Zusatz von Natronlauge braunrot. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure färbte sich auf Zusatz von Salpetersäure rot, ohne jedoch die tiefviolettrote Farbe einer in konzentrierter Schwefelsäure gelösten Probe von Tetramethyl-4,6,4′,6′-oxindirubin anzunehmen.

Kondensationsprodukt aus einem Molekül Chlor-5-dimethyl-4,6-cumarandion mit zwei Molekülen Dimethyl-4,6-cumaranon (III).

Da die C- und H-Werte der Oxindirubine und der entsprechenden durch Kondensation von einem Molekül Cumarandion und zwei Molekülen Cumaranon erhaltenen Produkte wenig voneinander abweichen, wurde ein halogenhaltiges Cumarandion mit einem halogenfreien Cumaranon zusammengebracht, wobei der Halogengehalt der entstehenden Körper sehr starke Unterschiede zeigen mußte, je nachdem ob auf ein Molekül des Cumarandions ein oder zwei Moleküle des Cumaranons in Reaktion getreten waren.

3 g (15 MM) Chlor-5-dimethyl-4,6-cumarandion und 4,8 g (30 MM) Dimethyl-4,6-cumaranon[1]) (dieses wurde gewählt, da leicht zugänglich) in 15 ccm Eisessig wurden nach Zusatz von 1 ccm konzentrierter Salzsäure etwa 30 Minuten am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Die sich schon während des Kochens und vollständiger beim Erkalten aus der dunkelrotgefärbten Lösung abscheidenden Krystalle wurden abgesaugt, mit etwa 30 ccm Eisessig ausgekocht und aus Xylol umkrystallisiert. Weißes Krystallpulver vom Schmp. 270°.

0,1986 g gaben 0,0541 g AgCl.

Berechnet für $C_{30}H_{25}O_6Cl$:		Gefunden:
Cl	6,86	6,74 %

Nicht in Wasser, kaum in Äther und Alkohol, schwer in heißem Eisessig, mäßig in der Hitze in Xylol, leicht in Chloroform löslich. Die schmutzigrotgefärbte Lösung in konzentrierter Schwefelsäure scheidet beim Eingießen in Wasser gelbe Flocken ab.

---

[1]) Ber. 49, 816 (1916).

Chlor-5-tetramethyl-4,6,4',6'-oxindirubin (IV).

5,2 g (10 MM) des feingepulverten Kondensationsproduktes (III) aus einem Molekül Chlor-5-dimethyl-4,6-cumarandion und zwei Molekülen Dimethyl-4,6-cumaranon wurden mit 60 ccm konzentrierter Schwefelsäure 10 Stunden geschüttelt. Die dunkelrotgefärbte Lösung schied beim Eingießen in Eiswasser gelbe Flocken ab, die abgesaugt, mit Wasserdampf von abgespaltenem Dimethyl-4,6-cumaranon befreit und (Rückstand 3,1 g = 9 MM) aus Eisessig umkrystallisiert, goldgelbe Nädelchen vom Schmp. 218° (bei vorhergehendem Sintern) darstellten.

0,1066 g gaben 0,042 g AgCl.

Berechnet für $C_{20}H_{15}O_4Cl$:		Gefunden:
Cl	10,10	9,77 %

Kaum in Wasser und Äther, mäßig in heißem Alkohol (aus dieser Lösung fallen feine Nädelchen aus) und heißem Eisessig, leicht in Chloroform, mit tiefroter Farbe in konzentrierter Schwefelsäure löslich.

Kondensationsprodukt von einem Molekül Isopropyl-4-methyl-7-cumarandion mit zwei Molekülen Dimethyl-4,6-cumaranon (V).

Die Lösung von 2 g (10 MM) Isopropyl-4-methyl-7-cumarandion und 3,2 g (20 MM) Dimethyl-4,6-cumaranon in 10 ccm Eisessig und $^1/_2$ ccm konzentrierter Salzsäure wurde 30 Minuten am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Die erkaltete dunkelgefärbte Lösung schied auf Zusatz von Alkohol dunkelgefärbte Krystalle (2,6 g = 5 MM) ab, die aus Eisessig unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert wurden.

Farblose Blättchen, die bei 232° unter vorhergehendem Sintern und unter Dunkelfärbung schmelzen. Sie erwiesen sich als mit dem von M. Ziegler[1]) aus gleichmolekularen Mengen von Isopropyl-4-methyl-7-cumarandion und Dimethyl-4,6-cumaranon erhaltenen Produkt identisch.

0,1144 g gaben 0,3175 g CO_2 und 0,0598 g H_2O.[1])

Berechnet für $C_{32}H_{30}O_6$:		Gefunden:
C	75,26	75,86 %
H	5,93	5,74 „

[1]) „Über einige Cumarandione", Inaug.-Diss. 1923, Heidelberg.

Löst sich in Äther, Aceton und Benzol, mäßig in heißem Alkohol und Eisessig, mit tiefroter Farbe in konzentrierter Schwefelsäure. Die alkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz eines Tropfens Alkali zunächst grün, dann blau.

Isopropyl-4-trimethyl-7,4',6'-oxindirubin.

5,1 g vorstehend beschriebenen Kondensationsproduktes (V) wurden mit 50 ccm konzentrierter Schwefelsäure mehrere Stunden geschüttelt. Die dunkelrotgefärbte Lösung wurde in Eiswasser gegossen; die ausfallenden gelben Flocken wurden abcentrifugiert und mit Wasserdampf behandelt, wobei sich dieselben dunkelgrün färbten. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Ligroin, dann aus Eisessig, wurden gelbe glänzende Blättchen (etwa 1 g) gewonnen, die bei vorhergehendem Sintern bei 206° unter Tiefrotfärbung schmelzen.[1]) Kaum in Wasser, wenig in Äther, mäßig in der Hitze in Alkohol, mit violettroter Farbe in konzentrierter Schwefelsäure löslich.

[1]) Die Untersuchung mußte wegen Erkrankung des einen von uns (H. Stamm) unterbrochen werden, so daß die Analyse noch aussteht.